

# **Zeitschrift** für **anorganische und allgemeine Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,  
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-  
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.  
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),  
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-  
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-  
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,  
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-  
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-  
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM Berlin, O. RUFF-Breslau,  
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,  
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,  
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,  
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**

in Göttingen

Hundertsechsendachtzigster Band

Mit 90 Figuren im Text



1

9

3

0

---

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 10. Dezember 1929.

	Seite
KARL FREDENHAGEN-Greifswald: Löslichkeitsprodukte anorganischer Salze im flüssigen Ammoniak und ihr Vergleich mit den Verhältnissen in anderen Lösungsmitteln unter besonderer Berücksichtigung ihrer Dielektrizitätskonstanten. Nach Versuchen von Kurt Krieghoff (Leitfähigkeitsmessungen) und Bernhard von Freytag-Loringhofen (Messungen von Konzentrationsketten). Mit 3 Figuren im Text. (13. November 1929.) . . . . .	1
ARISTID VON GROSSE-Shanghai: Das Actiniumproblem und das Atomgewicht des Protactiniums. (17. Oktober 1929) . . . . .	38
M. HANSEN-Berlin-Dahlem: Die Härte silberreicher Kupfer-Silberlegierungen. Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber mit Hilfe von Härtemessungen. Mit 8 Figuren im Text. (13. November 1929.) . . . . .	41
F. MERCK und E. WEDEKIND-Münden: Magnetisch-analytische Untersuchungen über Kobaltoxyd als Katalysator der Kohlenoxydverbrennung bei Zimmertemperatur. Mit 8 Figuren im Text. (10. November 1929.) . . . . .	49
HANS ZOCHER und WILFRIED HELLER-Berlin-Dahlem: Schillerschichten als Reaktionsprodukte der langsamen Eisenchlorid-Hydrolyse (12. November 1929.) . . . . .	75
W. HIEBER und F. MÜHLBAUER-Heidelberg: Über die Bildungswärmen und die Konstitution von Cobalt(II)-Halogenidverbindungen mit Aminen. Mit 3 Figuren im Text. (17. November 1929.) . . . . .	97
MAURICE LECAT-Löwen: Azeotropismus in binären Systemen, bestehend aus einem Alkohol, gemischt mit einem Amin, einem Nitroderivate, einem Äther (Oxyd), oder Wasser. (10. November 1929.) . . . . .	119
G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Über die Dichte von Kristallen nach ihrem Erkalten unter erhöhtem Druck. Mit einer Figur im Text. (18. November 1929) . . . . .	141
J. N. FRERS-Hamburg: Über ein natürliches periodisches System der nichtionogenen Verbindungen. (26. November 1929.) . . . . .	145
N. N. BISWAS und N. R. DHAR-Allahabad: Chemiluminescenz bei der Oxydation von fluorescierenden und nicht fluorescierenden Stoffen durch Wasserstoffperoxyd und Ozon. (22. September 1929.) . . . . .	154
ERNST WILKE-DÖRFURT und HERMANN RÖMERSPERGER-Stuttgart: Über den Jodgehalt der Kohle. (19. November 1929.) . . . . .	159
RICHARD LORENZ† u. W. HERZ-Frankfurt a. M. u. Breslau: Über Dampfdruckkurven und die Berechnung der VAN DER WAALS'schen Größe $\alpha$ bei Metallen und Salzen. (19. November 1929.) . . . . .	165
J. J. SASLAWSKY und E. G. STANDEL-Iwanowo Wosnessensk: Die Volumänderung bei der Neutralisation. II. Mit einer Figur im Text. (18. Oktober 1929.) . . . . .	171

	Seite
AL. ST. COCOŞINSCHI-Cernauti: Beiträge zur Kenntnis der Manganite, Manganate und Permanganate. Kaliummanganite. I. Mitteilung. Mit einer Figur im Text. (17. November 1929.) . . . . .	176
ALFONS KLEMENC und ERICH HAYEK-Wien: Zur Kenntnis der Salpetersäure. V. Über die Einwirkung des Stickoxydes auf Salpetersäure bis zur Erreichung des Gleichgewichtes. a) Das System ansteigend bis zu 1 n-Salpetersäuregleichgewichtskonzentration in wäßriger Lösung. $3\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Mit 7 Figuren im Text. (8. November 1929.) . . . . .	181
A. SIMON und W. VETTER-Stuttgart: Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen beim Brennen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen. II. Mitteilung. Das Verhalten von Salzgemischen beim Brennen in Tonen. Mit 7 Figuren im Text. (28. November 1929.) . . . . .	225
W. HERZ-Breslau: Beziehungen zwischen den Ionenradien und Entropie und Schwingungszahl bei Alkalihaloiden. (19. November 1929.) . . . . .	251
FRITZ SCHUSTER-Berlin: Über die Wirkung von Perhydrol auf Rhodanverbindungen. (5. Dezember 1929.) . . . . .	253

### Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 7. Februar 1930.

G. TAMMANN und W. OELSEN-Göttingen: Die Abhängigkeit der Konzentration gesättigter Mischkristalle von der Temperatur. Mit 22 Figuren im Text. (5. Dezember 1929.) . . . . .	257
I. MAYDEL-Laibach (Jugoslawien): Die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Atom- oder Molekularwärme sowie der spezifischen Wärme der Elemente und ihrer Verbindungen im festen Zustande. Mit 3 Figuren im Text. (26. November 1929.) . . . . .	289
LOTHAR WÖHLER-Darmstadt: Über Platinarsenid. Mit einer Figur im Text. (14. Dezember 1929.) . . . . .	324
H. O. VON SAMSON-HIMMELSTJERNA-Göttingen: Zur elektrolytischen Beladung von Metallen mit Wasserstoff. Mit 17 Figuren im Text. (5. Dezember 1929.) . . . . .	337
SACHINDRA NATH CHAKRAVARTY und K. C. SEN-Allahabad (Indien): Die Adsorption durch chemisch aktive Flächen und TRAUBE's Regel. Mit 3 Figuren im Text. (12. September 1929.) . . . . .	357
KURT FISCHBECK und OSKAR DORNER-Tübingen: Über die Reduktion des Kupfersulfids durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen. Mit 3 Figuren im Text. (28. November 1929.) . . . . .	365
WILHELM BILTZ und ALFRED LEMKE-Hannover, Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 22. Über $\gamma$ -Tonerde und Spinelle. Röntgenaufnahmen von KARL MEISEL. Mit 2 Figuren im Text. (20. November 1929.) . . . . .	373
WILHELM BILTZ und ADOLF SAPPER-Hannover, Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 23. Alkylverbindungen von Metallen und Halbmetallen. (4. Dezember 1929.) . . . . .	387
Register der Bände 184, 185 und 186 . . . . .	392



## **Löslichkeitsprodukte anorganischer Salze im flüssigen Ammoniak und ihr Vergleich mit den Verhältnissen in anderen Lösungsmitteln unter besonderer Berücksichtigung ihrer Dielektrizitätskonstanten.**

Nach Versuchen von Kurt Krieghoff (Leitfähigkeitsmessungen)  
und Bernhard von Freytag-Loringhofen (Messungen von Konzentrationsketten).

VON KARL FREDENHAGEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Über  $[\text{NH}_3]$  als elektrolytisches Lösungsmittel (Anm.) liegt eine Reihe von ausgezeichneten Arbeiten vor. Ich erwähne hier nur die Arbeit von K. FRENZEL<sup>1)</sup> und die zahlreichen sorgfältigen Arbeiten der amerikanischen Forscher FRANKLIN, KRAUS, CADY und ihrer Mitarbeiter<sup>2)</sup>.

Letztere Forscher haben außer mehr qualitativen Untersuchungen der Löslichkeiten zahlreicher Salze auch Überföhrungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten einer Reihe von Ionen bestimmt. Eines der bemerkenswertesten Ergebnisse ihrer Arbeiten ist die Feststellung, daß eine große Anzahl anorganischer Salze in  $[\text{NH}_3]$  völlig andere Löslichkeiten als in  $[\text{H}_2\text{O}]$  besitzt und daß z. B. die Reihenfolge der Löslichkeiten der Silberhalogenide in  $[\text{NH}_3]$  eine umgekehrte ist als in  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Es mußte also von Interesse sein, die Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen einiger der wichtigsten anorganischen Salze und besonders der Silberhalogenide in  $[\text{NH}_3]$  quantitativ zu bestimmen und mit den bekannten Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen dieser Salze in  $[\text{H}_2\text{O}]$  zu vergleichen. Da von den genannten amerikanischen Forschern, wie schon erwähnt, auch Überföhrungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten einer Anzahl von Ionen bestimmt sind, so wurde zunächst versucht, die Ionenkonzentrationen aus Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen.

<sup>1)</sup> K. FRENZEL, Z. Elektrochem. 6 (1900), 477, 485 u. 499.

<sup>2)</sup> E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS, Amer. Chem. Journ. 20 (1898), 820 u. 836; 21 (1899), 1; 23 (1900), 277.

Anmerkung: Wenn eine Verbindung wie  $[\text{NH}_3]$  oder  $[\text{H}_2\text{O}]$  in flüssigem Zustande als Lösungsmittel dient, so ist dies im folgenden stets durch Einschluß in einer viereckigen Klammer hervorgehoben.

### Herstellung des flüssigen Ammoniaks.

Das zu den Messungen benutzte Ammoniak wurde bei einem Teil der Versuche einer Bombe entnommen, bei dem anderen aus konz. Ammoniak, dem etwas Kaliumhydroxyd zugesetzt war, durch gelindes Erwärmen entwickelt. Das Gas wurde zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit zunächst durch eine kleine Waschflasche mit gesättigter Kalilauge geleitet, dann weiter geführt durch ein langes Trockenrohr mit folgender Füllung: Auf eine ungefähr 30 cm lange Schicht Ätzkali in kleinen Stangen folgte eine 15–20 cm lange Packung gebrannter Kalk und eine 15 cm lange Schicht Natriumamid. Davor als Filter ein dichter Wattebausch. Die Enden des Reinigungsrohres waren durch Glashähne verschließbar. Zweck der

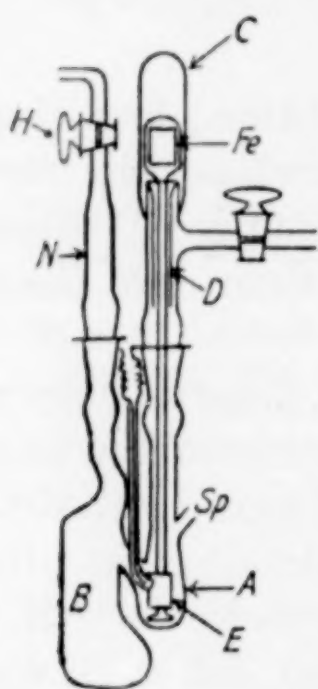


Fig. 1

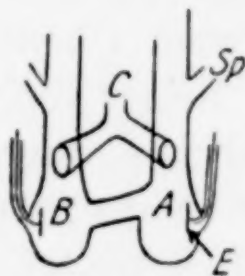


Fig. 2.

Füllung war, das Gas zu trocknen und Kohlensäure zurückzuhalten; das Natriumamid sollte die letzten Spuren Wasser beseitigen. Kautschukschläuche wurden soweit irgend möglich vermieden; wo sie nicht zu vermeiden waren, wurde bester Druckschlauch verwendet, der nach der Vorschrift von PREGL<sup>1)</sup> mit Vaseline im Va-

kuum durchtränkt war. An das Reinigungsrohr wurden die Leitfähigkeitsgefäße angesetzt und diese durch Trockentürme und Waschflaschen mit der Atmosphäre verbunden. Die Türme enthielten die Füllung des Reinigungsrohres, aber in umgekehrter Reihenfolge.

Die Figg. 1 und 2 veranschaulichen die benutzten Leitfähigkeitsgefäße. Das Elektrodengefäß A der Fig. 1 ist mit dem größeren Gefäß B verblasen. Bei Sp ist eine durch einen Hahn absperrbare Kondensationsspirale angesetzt, um das einströmende Ammoniak schnell verflüssigen zu können. Durch Neigen des Gefäßes kann das flüssige Ammoniak aus A in B gegossen werden. E ist eine Platinelektrode, ihr gegenüber befindet sich die zweite. Die Zuleitungsdrähte sind in Glas eingeschmolzen. Der Abstand der  $8 \times 11$  mm großen blanken Elektroden betrug 8 mm. Die Widerstandskapazität des Gefäßes war 0,3450. Das Abgießgefäß und ebenso das Elektrodengefäß enden oben in Normalschliffen. Auf B wird ein einfacher

<sup>1)</sup> F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin, Verlag Julius Springer, 1923.



Hahn *H* aufgesetzt, auf *A* eine Rührvorrichtung. An die Rührvorrichtung ist seitlich ein Hahn angesetzt, der ebenso wie Hahn *H* Verbindung mit der Atmosphäre gestattet. Für einige Versuche wurde seitlich auch noch eine Röhre angesetzt, in der das Salz, welches untersucht werden sollte, durch einen Stempel so weit vorgeschoben werden konnte, daß es in das Meßgefäß fiel. Der Rührer besteht aus einem in dünnes Glas eingeschmolzenen Eisenblechzylinder *Fe* und einem an den umhüllenden Glasmantel angeschmolzenen unten verbreiterten Glasstab. Durch einen um *C* gelegten Elektromagneten kann der Rührer betätigt werden. Die eingesetzte Glasröhre *D* dient zur Führung.

Das eben beschriebene Gefäß reichte zur Messung leicht löslicher Salze nicht aus. Den Elektroden mußte ein größerer Abstand gegeben werden. Um mit möglichst wenig Lösungsmittel auszukommen, wurde ein Gefäß nach Fig. 2 angefertigt. Die in *A* und *B* befindlichen  $8 \times 7$  mm großen Elektroden waren platiniiert und hatten einen Abstand von 4,5 cm. Die Widerstandskapazität des Gefäßes betrug 5,710. *A* und *B* sind mit dem Abgießgefäß *C* verbunden. Die Rührer, Ansätze für die Kühlspiralen und Ableitungen sind ebenso wie im ersten Meßgefäß gebaut und bezeichnet. Großer Wert wurde auf wechselseitiges Arbeiten der beiden Rührer gelegt, damit überall im Meßgefäß die gleiche Konzentration sichergestellt war.

Die Versuche wurden möglichst bei  $-35^{\circ}$  und  $-65^{\circ}$  ausgeführt, Temperaturen, die mit Chloroform und Kohlensäureschnee in Dewarschengefäßen erhalten wurden. Die Temperatur wurde mit einem Alkoholthermometer gemessen, nachdem durch Messung mit Thermoelementen festgestellt war, daß sich die Temperaturen im Kältebad und im darin eintauchenden Meßgefäß gleichmäßig änderten.

Die Leitfähigkeiten wurden in der WHEATSTONE'schen Brückenschaltung mit Summer und Telephon bestimmt. Zu jedem Versuch wurde das in Betracht kommende Leitfähigkeitsgefäß gereinigt, gut mit Leitfähigkeitswasser ausgespült und getrocknet, danach der Hahn *H* und der Rührer in das Gefäß eingesiegelt. Vor jeder Kondensation wurde 1 Stunde lang Ammoniak hindurchgeleitet, um keine Luft in der Apparatur zu haben. Von dem auf die oben angegebene Weise gereinigten Ammoniak wurde zunächst in mehreren Versuchen die spezifische Leitfähigkeit bei  $-65^{\circ}$  bestimmt.

### I. Versuch.

	spez. Leitfähigkeit
1. Kondensation	$4,66 \cdot 10^{-6}$
2. „	$1,44 \cdot 10^{-6}$

## II. Versuch.

	spez. Leitfähigkeit
1. Kondensation	$1,0 \cdot 10^{-5}$
2. „	$5,06 \cdot 10^{-6}$
3. „	$3,04 \cdot 10^{-6}$

Die höhere Leitfähigkeit der ersten Kondensationen wird Verunreinigungen sowie Kohlensäure und Wasserdampf zuzuschreiben sein, welche an den Gefäßwänden adhärirt sind. Durch das wiederholte Abgießen des Ammoniaks werden die Verunreinigungen und die adhärirenden Gasschichten zum Teil beseitigt und dadurch immer niedrigere Leitfähigkeiten gemessen.

Um zu sehen, wie weit sich die Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks in dieser Anordnung herabdrücken ließ, wurde ein Versuch mit sieben Kondensationen gemacht. Die bei  $-65^{\circ}$  bemessenen Werte waren:

	spez. Leitfähigkeit
1. Kondensation	$70 \cdot 10^{-7}$
2. „	$32,5 \cdot 10^{-7}$
3. „	$13,0 \cdot 10^{-7}$
4. „	$3,44 \cdot 10^{-7}$
5. „	$6,53 \cdot 10^{-7}$
6. „	$2,14 \cdot 10^{-7}$
7. „	$1,38 \cdot 10^{-7}$

Zur besseren Beurteilung der für die Leitfähigkeit erhaltenen Werte seien die in der Literatur angegebenen Leitfähigkeiten angeführt.

CADY<sup>1)</sup> gibt die Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak zu  $71 \cdot 10^{-7}$  an (offenbar sind alte Quecksilbereinheiten gemeint), GOODWIN und THOMPSON<sup>2)</sup> haben  $\kappa = 1,392 \cdot 10^{-4}$  und  $\kappa = 1,688 \cdot 10^{-4}$  gemessen. Das einer Bombe entnommene Gas reinigten sie durch Überleiten über frisch gebrannten Kalk. Durch Überleiten des Gases über Ätzkali erhielt FRENZEL<sup>3)</sup> einen 12 mal kleineren Wert. Weit besseres Ammoniak konnte er gewinnen, als er das aus Chlorammon und gebranntem Kalk entwickelte Gas durch eine Waschflasche mit ganz konzentrierter Kalilauge und anschließend durch ein  $1\frac{1}{2}$  m langes Trockenrohr leitete, das mit Natronkalk, Ätzkali und Kaliumkupferoxyd gefüllt war. Die Bestwerte zweier verschiedener Versuche waren:

$$\text{bei } -79,3^{\circ} \kappa = 1,33 \cdot 10^{-7}, \quad \text{bei } -73^{\circ} \kappa = 1,47 \cdot 10^{-7}.$$

<sup>1)</sup> CADY, Journ. of physical. Chem. 1 (1897), 797.

<sup>2)</sup> GOODWIN u. THOMPSON, Phys. Review 8 (1899), 38.

<sup>3)</sup> FRENZEL, Z. Elektrochem. 6 (1900), 477.



FRANKLIN und KRAUS<sup>1)</sup> geben an, daß es ihnen sehr leicht gelang, Ammoniak von der Leitfähigkeit  $\kappa = 1,10^{-8}$  zu kondensieren, indem sie das Gas von flüssigem Ammoniak, welches durch Natrium getrocknet war, abdestillierten. Die von FRANKLIN und KRAUS erhaltenen geringen Leitfähigkeitswerte sind trotzdem überraschend, da die Konstruktion des von ihnen benutzten Leitfähigkeitsgefäßes große Fehlerquellen bedingt. Ammoniak von noch geringerer Leitfähigkeit hat nach seinen Angaben CAVALLO<sup>2)</sup> erhalten, als er nach der Methode von FRANKLIN und KRAUS chemisch gereinigtes Ammoniak noch „elektrisch“ reinigte. Durch Elektrolyse erniedrigte er die Leitfähigkeit bedeutend und hat  $\kappa = 4,9 \cdot 10^{-11}$  und  $\kappa = 3,8 \cdot 10^{-10}$  gemessen. Bei seinen Versuchen leitete ihn der Gedanke, daß sich ebenso wie bei Hexan, Aceton, Äthyläther und Schwefeldioxyd die Leitfähigkeit durch Elektrolyse weitgehend herabdrücken ließe.

Um Ammoniak von möglichst geringer Leitfähigkeit zu erhalten, habe ich zusammen mit G. CADENBACH einige besondere Versuche in einer völlig aus Glas zusammengesetzten Apparatur angestellt. Das Ammoniak wurde aus Ätzkalk und reinstem Ammoniumchlorid entwickelt und nach scharfer Trocknung zunächst in einem Zwischengefäß kondensiert, aus dem es dann langsam bei  $-60^{\circ}$  in das eigentliche Leitfähigkeitsgefäß hinüberdestilliert wurde. Das Leitfähigkeitsgefäß war als Überlaufsgefäß konstruiert, konnte also wiederholt mit dem Ammoniak ausgewaschen werden und hatte eine Widerstandskapazität von 0,038. In dieser Apparatur gelang es bei den angegebenen Temperaturen einwandfrei die folgenden Werte zu messen.

Temperatur	spez. Leitfähigkeit
— 73,5	$1,6 \cdot 10^{-8}$
— 59	$2,0 \cdot 10^{-8}$
— 43	$2,4 \cdot 10^{-8}$
— 37	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Der Temperaturkoeffizient, bezogen auf  $-73,5^{\circ}$ , beträgt im Mittel 1,8 pro Grad. Beim Erwärmen und Abkühlen trat stets eine Verschlechterung ein. Ein Versuch, durch Anlegen von Spannung das Ammoniak zu verbessern, führte zu einer Verschlechterung, statt zu einer Verbesserung. Dies würde entgegengesetzt dem Gedankengang von CAVALLO verständlich sein, wenn die gemessenen Werte, ähnlich wie die bei reinstem  $H_2O$  gemessenen Leitfähigkeiten,

<sup>1)</sup> FRANKLIN u. KRAUS, Am. Chem. Journ. 23 (1900), 277.

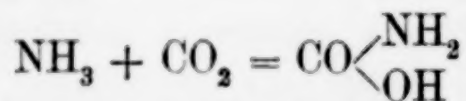
<sup>2)</sup> CAVALLO, l. c.

wirklich nur der Eigendissoziation des Lösungsmittels zuzuschreiben wären.

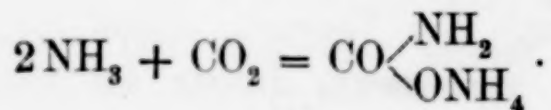
Wir wissen nach neueren Versuchen, daß die von uns gefundenen niedrigsten Leitfähigkeitswerte des Ammoniaks sehr wahrscheinlich noch nicht der wahren Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks entsprechen, da geringste Spuren von Kohlensäure die Leitfähigkeit stark erhöhen und da auch der Einfluß von Wasserspuren noch nicht völlig geklärt ist. Um diese Fehlerquellen auszuschalten, hätten wir die ganze Apparatur durch Erhitzen nach den Vorschriften der Hochvakuumtechnik entgasen müssen, doch wurden Versuche nach dieser Richtung von uns noch nicht unternommen.

Die bedeutend höheren Leitfähigkeitswerte des reinen Ammoniaks, welche in der für die nachstehenden Löslichkeitsuntersuchungen benutzten Glasapparatur erreicht wurden, sind den bei den größeren Glasmassen der Apparatur und des Rührers kaum vermeidlichen größeren Verunreinigungen zuzuschreiben. Unter Überwindung erheblicher experimenteller Schwierigkeiten wäre es natürlich möglich gewesen, auch in diesen Versuchsapparaturen Ammoniak geringerer Leitfähigkeit herzustellen. Hierdurch hätte man vielleicht erreichen können, die Löslichkeiten schwer löslicher Salze um etwa eine Zehnerpotenz weiter zu verfolgen. Da aber, wie später noch näher erörtert wird, nach der Leitfähigkeitsmethode nur obere Grenzwerte der Löslichkeiten angegeben werden können, so wäre mit der Verwendung von  $[\text{NH}_3]$  geringerer Eigenleitfähigkeit nicht so viel gewonnen worden, daß sich die erforderliche Mehrarbeit gelohnt hätte.

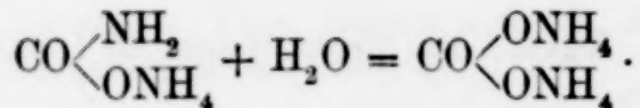
Der Einfluß der Kohlensäure wurde durch mehrere Versuche geprüft. Ammoniak und Kohlensäure können nach folgenden Gleichungen miteinander reagieren:



und da  $\text{NH}_3$  im Überschuß vorhanden:

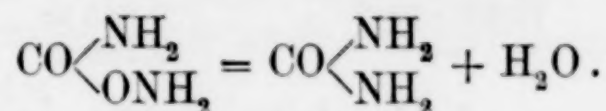


Gegenwart von Wasser könnte zu Ammoncarbonatbildung Anlaß geben:





Falls das carbaminsaure Salz zur Wasserabspaltung neigen würde, so könnte Harnstoff entstehen und das freiwerdende Wasser würde zur möglichen Carbonatbildung verfügbar sein.



Da aber selbst aus den feuchten Gasen carbaminsaures Salz gebildet wird und erst nach längerem Stehen einer wäßrigen Lösung des Salzes unter Wasseranlagerung das Carbonat entsteht, so kann, da im verwendeten Ammoniak nur äußerst wenig Wasser vorhanden ist, Carbonatbildung nur in geringem Umfange eintreten.

Ein Versuch über die durch Kohlensäure bewirkten Leitfähigkeitsänderungen wurde in folgender Weise durchgeführt: Zu verflüssigtem Ammoniak wurde Kohlendioxyd, welches durch trockene kohlensäurefreie Luft verdünnt war, aus einer Quecksilberbürette eingeleitet. Die das Meßgefäß mit der Bürette verbindende Capillare endete im Ammoniak. Schon bei der ersten Zugabe des Gases bildete sich ein feiner Beschlag am Capillarende, der sich bei weiterer Zugabe vermehrte und dann herabfiel. Die Versuche wurden bei  $-65^\circ$  ausgeführt. Die Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks war  $7,5 \cdot 10^{-6}$ . Während des Einleitens stieg die Leitfähigkeit bis auf  $1,4 \cdot 10^{-4}$  und zwar stieg sie noch weiter, nachdem schon ein Bodenkörper ausgeschieden war. Die Analyse des Bodenkörpers nach dem Abdunsten des Ammoniaks gab carbaminsaures Ammonium. Worauf das weitere Ansteigen der Leitfähigkeit nach dem Ausfallen des Bodenkörpers zurückzuführen ist, wurde nicht weiter untersucht.

Es wurde jedoch festgestellt, daß Harnstoff nicht im Bodenkörper vorhanden war, sowie daß Harnstoff in  $[\text{NH}_3]$  sehr leicht löslich ist, aber die Leitfähigkeit nicht erhöht. Bei der Zugabe von Harnstoff zu reinem Ammoniak bis zur Konzentration einer ungefähr 0,1 n-Lösung stieg die spezifische Leitfähigkeit von  $3,63 \cdot 10^{-6}$  auf  $4,45 \cdot 10^{-6}$ . Nach 30 Minuten ergab die Messung denselben Wert. Die geringe Zunahme der Leitfähigkeit ist sicher Verunreinigungen zuzuschreiben.

Über den Einfluß von Wasser liegen Versuche von FRENZEL<sup>1)</sup> und von FRANKLIN und KRAUS<sup>2)</sup> vor. FRENZEL fand größere Leitfähigkeitserhöhungen nach der Zugabe von Wasser, als die beiden anderen Forscher.

<sup>1)</sup> C. FRENZEL, l. c.

<sup>2)</sup> E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS, Journ. Am. Chem. Soc. **27** (1905), 191.

FRENZEL $t = -60^{\circ}$ ,		FRANKLIN u. KRAUS $t = -33^{\circ}$	
Gehalt an $H_2O$	spez. Leitf.	Gehalt an $H_2O$	spez. Leitf.
0,0	$3,549 \cdot 10^{-7}$	0,0	$0,1 \cdot 10^{-6}$
0,02 n.	$6,051 \cdot 10^{-7}$	0,69 n.	$4,1 \cdot 10^{-6}$
0,078 n.	$19,96 \cdot 10^{-7}$	0,845 n.	$5,1 \cdot 10^{-6}$
—	—	1,745 n.	$9,1 \cdot 10^{-6}$

Bei den Messungen beider Autoren fällt auf, daß die gemessenen Leitfähigkeitserhöhungen der Menge des zugesetzten Wassers auch nicht angenähert proportional sind. Man wird vermuten können, daß kleine Verunreinigungen hierbei eine wesentliche Rolle spielen.

Zur Klärung der Leitfähigkeit von Wasser in  $[NH_3]$  wurde darum in der vorliegenden Arbeit zu reinem Ammoniak so viel reinstes Leitfähigkeitswasser hinzugegeben, daß eine ungefähr  $1/10$ -n. Lösung entstand. Die spezifische Leitfähigkeit wurde nur sehr wenig erhöht. Sie stieg von  $1,44 \cdot 10^{-6}$  auf  $1,75 \cdot 10^{-6}$ .

Wenn man berücksichtigt, daß auch reines Wasser noch Spuren leitender Verunreinigungen enthält, so kann man als gemeinsames Ergebnis aller Versuche feststellen, daß Wasser in  $[NH_3]$  weder selbst merklich dissoziiert ist, noch sonst zu Ionenbildung Anlaß gibt.

Nach diesen Vorversuchen konnte mit den eigentlichen Löslichkeitsmessungen begonnen werden. Während der meist 1 stündigen Kondensation und der Dauer der Versuche wurde ständig gerührt, um wirkliche Sättigung zu erhalten. Zu jeder einzelnen Messung wurde durch Schließen des Magnetkreises der Rührer aus der Lösung gehoben. Um für mehrere aufeinanderfolgende Kondensationen die genügende Menge Bodenkörper zu haben, wurde stets reichlich Salz in das Elektrodengefäß getan. Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, wird durch das Abgießen der durch aufeinanderfolgende Kondensationen gebildeten Lösungen ein Auswaschen der Salze bewirkt; leicht lösliche Verunreinigungen werden dadurch entfernt. Bei einigen Versuchen wurde das Salz erst zum Ammoniak hinzugegeben, wenn dieses eine möglichst geringe Eigenleitfähigkeit hatte. In diesen Fällen wurde teilweise auf den Erfolg des Auswaschens verzichtet. Um auch einen Überblick über die Änderungen der Löslichkeiten mit der Temperatur zu erhalten, wurden Meßreihen bei  $-65^{\circ}$  und bei  $-85^{\circ}$  durchgeführt.

Zunächst wurden die Fluoride und Kaliumhydroxyd untersucht, dann die Chloride und Bromide.

Die Messung von Ammonfluorid verlief wie folgt:

Durch Sublimation aus einer Platinschale gereinigtes Ammonfluorid wurde aus dem seitlichen Ansatzrohr zu  $[NH_3]$  von der Eigen-



leitfähigkeit  $2,84 \cdot 10^{-6}$  zugegeben; nach 10 Minuten betrug die spezifische Leitfähigkeit der Lösung  $4,05 \cdot 10^{-6}$ , nach 20 Minuten  $4,075 \cdot 10^{-6}$ . Die Versuchstemperatur war  $-65^{\circ}$ .

Eine neue Kondensation nach dem Abgießen der Lösung gab die folgenden Werte:

	spez. Leitfähigkeit
Sofort nach Beendigung der Kondensation . .	$2,75 \cdot 10^{-6}$
Nach 25 Minuten . . . . .	$2,73 \cdot 10^{-6}$
Nach 45 Minuten . . . . .	$2,73 \cdot 10^{-6}$

Bei der höheren Temperatur von  $-35^{\circ}$  ergab die gesättigte Lösung von  $\text{NH}_4\text{F}$  in  $[\text{NH}_3]$  eine spezifische Leitfähigkeit von  $9,5 \cdot 10^{-6}$ .

Messungen mit  $\text{LiF}$ . Versuchstemperatur  $-65^{\circ}$ .

Die spezifische Leitfähigkeit von reinem Ammoniak stieg nach der Zugabe von Lithiumfluorid, das sich im seitlichen Ansatzrohr befand, von  $1,8 \cdot 10^{-5}$  nach erfolgter Sättigung auf  $3,94 \cdot 10^{-5}$ . Nach dem Abgießen der Lösung vom Bodenkörper wurde in der zweiten Kondensation  $1,70 \cdot 10^{-5}$  und in einer dritten  $1,22 \cdot 10^{-5}$  gemessen. Die Leitfähigkeit des zugefügten Lösungsmittels ist in den beiden letzten Kondensationen nicht bekannt. Bei  $-35^{\circ}$  hatte die gesättigte Lösung die spezifische Leitfähigkeit  $5,0 \cdot 10^{-5}$ .

Messungen mit  $\text{KF}$ . Zu einer dritten Kondensation von reinem Ammoniak wurde das im seitlich angesetzten Röhrchen befindliche Kaliumfluorid zugegeben und gemessen. Versuchstemperatur  $-65^{\circ}$ .

	spez. Leitfähigkeit
$\text{NH}_3$ rein . . . . .	$5,65 \cdot 10^{-6}$
$\text{NH}_3 + \text{KF}$ nach 5 Minuten . .	$6,27 \cdot 10^{-6}$
„ 30 „ . . . . .	$7,32 \cdot 10^{-6}$
„ 60 „ . . . . .	$7,67 \cdot 10^{-6}$
„ 75 „ . . . . .	$7,67 \cdot 10^{-6}$

Bei der Temperatur von  $-35^{\circ}$

erste Messung . . . . .	$1,55 \cdot 10^{-5}$
nach 10 Minuten . . . . .	$1,58 \cdot 10^{-5}$
„ 30 „ . . . . .	$1,67 \cdot 10^{-5}$
„ 50 „ . . . . .	$1,84 \cdot 10^{-5}$
„ 60 „ . . . . .	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Außer dem Kaliumfluorid wurde noch das Kaliumhydroxyd gemessen. Zu Ammoniak von der spezifischen Leitfähigkeit von  $1,37 \cdot 10^{-5}$  bei  $-35^{\circ}$  wurde etwas frisch im Silbertiegel geschmolzenes Kaliumhydroxyd hinzugetan und folgende Werte gemessen:

	spez. Leitfähigkeit
$\text{NH}_3$ rein . . . . .	$1,37 \cdot 10^{-5}$
$\text{NH}_3 + \text{KOH}$ nach 5 Minuten .	$1,46 \cdot 10^{-5}$
„ 15 „ . . . . .	$1,57 \cdot 10^{-5}$
„ 30 „ . . . . .	$1,71 \cdot 10^{-5}$

Als letztes Fluorid wurde das des Silbers gemessen. Das Salz befand sich schon im Meßgefäß. Die erste Kondensation wurde verworfen, weil das Fluorid erst ausgewaschen werden sollte. In der zweiten Kondensation wurde bei  $-35^{\circ}$  gemessen.

nach	5 Minuten	$1,06 \cdot 10^{-5}$
„	40 „	$2,66 \cdot 10^{-5}$
„	55 „	$3,18 \cdot 10^{-5}$
„	80 „	$3,31 \cdot 10^{-5}$
„	110 „	$3,23 \cdot 10^{-5}$

Anschließend bei  $-65^{\circ}$

nach	5 Minuten	$1,08 \cdot 10^{-5}$
„	25 „	$9,91 \cdot 10^{-6}$
„	50 „	$9,82 \cdot 10^{-6}$
„	75 „	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Um aus den in den vorstehenden Versuchen gemessenen Leitfähigkeiten die wirklichen spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Salzlösungen zu erhalten, müssen von den direkt gemessenen Leitfähigkeiten die Eigenleitfähigkeiten des jeweils zu den Versuchen benutzten  $[\text{NH}_3]$  abgezogen werden. Außerdem ist zu bedenken, daß die untersuchten Salze nicht völlig rein herstellbar sind, und daß ein Teil der auftretenden Leitfähigkeiten vorhandenen Unreinheiten zuzuschreiben ist. Da nun schon die direkt gemessenen Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen aller untersuchten Fluoride, also des  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  und des  $\text{AgF}$  und ebenso die der gesättigten Lösung des  $\text{KOH}$  kaum von anderer Größe als die Eigenleitfähigkeiten des zu den Versuchen verwandten  $[\text{NH}_3]$  sind, so kommen wir somit für alle diese Salze und ebenso auch für das vorher besprochene  $\text{H}_2\text{O}$  zu dem Ergebnis, daß die in  $[\text{NH}_3]$  bewirkten Leitfähigkeitserhöhungen so gering sind, daß sie innerhalb der Fehlerquellen der bisher durchgeführten Messungen bleiben.

Die weiter gemessenen Chloride und Bromide haben sämtlich eine erheblich größere Löslichkeit und Leitfähigkeit, so daß die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels die Auswertung der Messungen nicht mehr störend beeinflußt.

Nach Beendigung der zweiten Kondensationen wurde sofort mit den Messungen begonnen. Für Silberbromid wurden bei der Versuchstemperatur  $-35^{\circ}$  folgende Werte gemessen:

Messung	spez. Leitfähigkeit
nach 5 Minuten	$2,61 \cdot 10^{-3}$
„ 30 „	$2,69 \cdot 10^{-3}$
„ 60 „	$2,69 \cdot 10^{-3}$
„ 90 „	$2,69 \cdot 10^{-3}$



Dann nach dem Abkühlen auf  $-65^{\circ}$

nach 5 Minuten	$2,07 \cdot 10^{-3}$
„ 25 „	$1,87 \cdot 10^{-3}$
„ 50 „	$1,89 \cdot 10^{-3}$
„ 75 „	$1,89 \cdot 10^{-3}$
„ 100 „	$1,92 \cdot 10^{-3}$

Da die weiteren Versuche in ähnlicher Weise verliefen, wird bei ihnen die Angabe der Endresultate genügen.

Für AgCl, KCl, AgBr und KBr wurden folgende spezifischen Leitfähigkeiten in der zweiten Kondensation bestimmt:

Salz	$-35^{\circ}$	$-65^{\circ}$
AgCl	$9,18 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> Cl	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$
KCl	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$
AgBr	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
KBr	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> Br	—	$5,3 \cdot 10^{-2}$

Die mit NH<sub>4</sub>Cl ausgeführten Messungen bedürfen noch einer Erläuterung. Bei diesem Salz wurde die erste und zweite Kondensation verworfen, weil der kristalline Bodenkörper so voluminös wurde, daß die Elektroden zum größten Teil bedeckt waren. Eine reichliche Menge Bodenkörper wurde deshalb in das Abgießgefäß geschlämmt. In der neuen Kondensation stellte sich das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung sehr gut ein.

Versuch bei  $-65^{\circ}$

Zeit nach Beendigung der Kondensation	spez. Leitfähigkeit
5 Minuten	$3,28 \cdot 10^{-3}$
25 „	$3,32 \cdot 10^{-3}$
50 „	$3,28 \cdot 10^{-3}$
75 „	$3,33 \cdot 10^{-3}$

Bei der höheren Temperatur von  $-35^{\circ}$  ließ sich keine Konstanz beobachten.

Erste Messung	Spez. Leitfähigkeit
nach 15 Minuten	$7,13 \cdot 10^{-3}$
„ 25 „	$7,34 \cdot 10^{-3}$
	$8,51 \cdot 10^{-3}$

Bei eintretendem Sieden verschwindet der Bodenkörper ganz plötzlich; die Leitfähigkeit steigt auf  $1,77 \cdot 10^{-2}$ . Beim Wiederabkühlen fiel der Bodenkörper nicht wieder aus, auch nahm die Leitfähigkeit den erst gemessenen Wert nicht wieder an, sondern es ergab sich bei  $-65^{\circ}$  eine spezifische Leitfähigkeit von  $9,38 \cdot 10^{-3}$ . Impfkristalle lösten keine Kristallisation aus, sie quollen auf und zeigten beim Sieden dieselbe Erscheinung, wie oben geschildert. Diese Vorgänge sind wohl durch die Bildung komplexer Ammoniakate zu erklären. Nach dem bei  $-65^{\circ}$  ausgeführten Versuch scheint

$\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $[\text{NH}_3]$  bei diesen Temperaturen noch kein Komplexsalz zu bilden, sondern diese Bildung scheint erst bei höheren Temperaturen zu erfolgen. Beim Ammonbromid wurde ein Quellen nicht beobachtet. Das Salz war aber so löslich, daß eine ungefähr 10 fach normale Lösung bei  $-65^\circ$  die spezifische Leitfähigkeit  $5,3 \cdot 10^{-2}$  hatte. Bei derartig leicht löslichen Salzen kann man aus gemessenen Leitfähigkeiten naturgemäß kaum noch auf die vorhandenen Ionenkonzentrationen schließen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den ebenfalls erst bei mehrfacher Normalität gesättigten Lösungen der Jodide der Alkalimetalle, des Ammoniums und des Silbers. Bei diesen Salzen wurden keine genauen Leitfähigkeitsmessungen mehr ausgeführt, sondern nur festgestellt, daß ihre gesättigten Lösungen sehr gut leiten.

Von den im Vorstehenden angegebenen direkt gemessenen Leitfähigkeitswerten der gesättigten Salzlösungen müssen nun noch die vom Lösungsmittel und etwaigen Verunreinigungen herrührenden Anteile abgezogen werden.

Da die Leitfähigkeiten des hinzugefügten Ammoniaks von Versuch zu Versuch schwanken, so sind die hier einzusetzenden Beträge nicht genau anzugeben. Anhaltspunkte bieten die in einigen Fällen vor dem Einführen des Salzes direkt gemessenen Leitfähigkeiten des Ammoniaks. Auf Grund dieser Überlegungen wurden schließlich von den für die einzelnen schwer löslichen Salze gemessenen Leitfähigkeiten die folgenden Beträge abgezogen:

Salz	für $-35^\circ$	für $-65^\circ$
AgF	$8,24 \cdot 10^{-6}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$
KF	$8,39 \cdot 10^{-6}$	$5,65 \cdot 10^{-6}$
LiF	$8,39 \cdot 10^{-6}$	$5,65 \cdot 10^{-6}$
$\text{NH}_4\text{F}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
KOH	$13,7 \cdot 10^{-6}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$

Nach Anbringung dieser Korrekturen ergeben sich für die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen folgende obere Grenzwerte:

Salz	für $-35^\circ$	für $-65^\circ$
AgBr	$2690 \cdot 10^{-6}$	$1900 \cdot 10^{-6}$
AgCl	$918 \cdot 10^{-6}$	$534 \cdot 10^{-6}$
AgF	$25 \cdot 10^{-6}$	$9,91 \cdot 10^{-6}$
KBr	$50900 \cdot 10^{-6}$	$33700 \cdot 10^{-6}$
KCl	$1685 \cdot 10^{-6}$	$1380 \cdot 10^{-6}$
KF	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
KOH	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
LiF	$32,2 \cdot 10^{-6}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{NH}_4\text{F}$	$7,04 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$



### Die Berechnung der Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen.

Um aus den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten die Ionenkonzentrationen berechnen zu können, bedarf es einer Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Ionen. Nun haben FRANKLIN und CADY<sup>1)</sup> und KRAUS und BRAY<sup>2)</sup> in flüssigem Ammoniak eine Reihe von Wanderungsgeschwindigkeiten bei  $-33,5^{\circ}$  gemessen. Aus diesen Werten konnten mit Hilfe des Temperatur-

koeffizienten der Viskosität unter der Annahme der Formel  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$  die Wanderungsgeschwindigkeiten für  $-35^{\circ}$  und für  $-65^{\circ}$  extrapoliert werden. Da die Viskosität des  $[\text{NH}_3]$  jedoch nur für  $-33,5^{\circ}$  bekannt ist, wurde ihre Größe bei  $-65^{\circ}$  in dem in Fig. 3 dargestellten, mit Wasser geeichten Viskosimeter bestimmt. Die Handhabung desselben sei kurz beschrieben.

Durch den Hahn 1 wurde bei geschlossenem Hahn 3 Ammoniak eingeleitet und im kugelförmigen Vorratsgefäß kondensiert, nachdem alle Luft aus der Apparatur verdrängt war. Durch ein an die Kugel angesetztes Überlauf- — und gleichzeitig auch Vorratsgefäß stand stets die gleiche Menge Ammoniak zur Verfügung. War genügend Flüssigkeit kondensiert, so wurde das Ammoniak mit reinem Wasserstoffgas in das Ablaufgefäß gedrückt und die Hähne 1 und 3 geschlossen. Hahn 3 war an die zur Atmosphäre hin offenen Reinigungstürme angeschlossen. Durch Öffnen von Hahn 2 kommunizierten die beiden Schenkel des Viskosimeters, und die Ausflußzeit zwischen den Marken A und B konnte gemessen werden; sie betrug im Mittel bei  $-69^{\circ}$  2 Minuten 2 Sekunden und beim Siedepunkt des Ammoniaks 1 Minute  $11\frac{2}{5}$  Sekunden.

Um die Viskosität aus den Ausflußzeiten berechnen zu können, werden die Dichten benötigt. FITZGERALD<sup>3)</sup> gibt die Dichte bei  $-33,5^{\circ}$  zu 0,6823 an; nach der von LANGE<sup>4)</sup> aufgestellten Reihe wurde hieraus für  $-65^{\circ}$  extrapoliert 0,7182, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ .

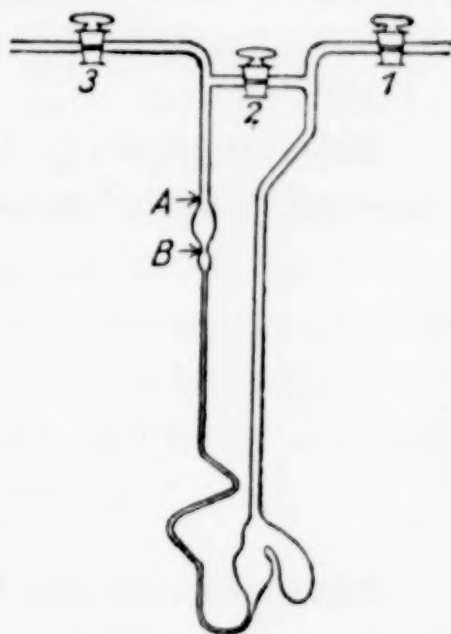


Fig. 3.

<sup>1)</sup> E. C. FRANKLIN u. H. P. CADY, Journ. Am. Chem. Soc. **26** (1904), 199.

<sup>2)</sup> KRAUS u. BRAY, Journ. Am. Chem. Soc. **35** (1913), 1368.

<sup>3)</sup> FITZGERALD, Journ. chim. physique **7** (1903), 254.

<sup>4)</sup> LANGE, Z. ges. Kälte-Ind. **5** (1898), 39.

Für  $-33,5^{\circ}$  ergab sich aus den angestellten Versuchen die Viskosität zu  $2,6475 \cdot 10^{-3}$  und für  $-69^{\circ}$  zu  $4,75 \cdot 10^{-3}$ . Der Temperaturkoeffizient, bezogen auf  $-33,5^{\circ}$  beträgt  $2,23\%$  pro Grad. Durch Interpolation wurde die Viskosität bei  $-35^{\circ}$  zu  $2,7375 \cdot 10^{-3}$  und bei  $-65^{\circ}$  zu  $4,513 \cdot 10^{-3}$  ermittelt.

Der für  $-33,5^{\circ}$  gefundene Wert stimmt sehr gut mit dem von FITZGERALD gemessenen überein. Doch seien der Vollständigkeit halber sämtliche bisher für reines Ammoniak ermittelten Viskositätswerte angegeben<sup>1)</sup>.

Meßtemperatur  $-33,5^{\circ}$ .

$2,558 \cdot 10^{-3}$	KRAUS und ABBOTT
$2,543 \cdot 10^{-3}$	H. Mc. KEEELSEY
$2,648 \cdot 10^{-3}$	FREDENHAGEN und KRIEGHOFF
$2,66 \cdot 10^{-3}$	FITZGERALD
$2,88 \cdot 10^{-3}$	WALDEN.

Die nun mögliche Umrechnung der von KRAUS und BRAY<sup>2)</sup> gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten ergab folgende Werte:

	$-33,5^{\circ}$	$-35^{\circ}$	$-65^{\circ}$
Ag . . . . .	116	112,3	68,2
K . . . . .	168	162,5	98,8
Li . . . . .	112	108,3	65,8
NH <sub>4</sub> . . . . .	131	126,8	77
Br . . . . .	172	166,3	101
Cl . . . . .	179	173	105

Die weiter von uns benötigten Wanderungsgeschwindigkeiten des Fluor- und des Hydroxylions sind bisher in  $[\text{NH}_3]$  noch nicht gemessen. Ihre Größe läßt sich auf Grund folgender Überlegung annähernd berechnen.

Das Verhältnis der in der Tabelle angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten bei  $-33,5^{\circ}$  zu den entsprechenden in Wasser von  $18^{\circ}$  ist im Mittel gleich 2,59. Das Lithiumion, welches in Ammoniak 3,36 mal, und das Silberion, welches 2,17 mal schneller wandert als in Wasser, bilden die obere und untere Grenze des Verhältnisses bei den bisher gemessenen Ionen. Nimmt man für die Geschwindigkeiten des Fluorions und des Hydroxylions in Ammoniak bei  $-33,5^{\circ}$  einen 2,59 mal so großen Wert wie im Wasser an und extrapoliert dann noch auf  $-35^{\circ}$  und  $-65^{\circ}$ , so erhält man folgende Geschwindigkeiten:

	$-33,5^{\circ}$	$-35^{\circ}$	$-65^{\circ}$
F' . . . . .	120,7	117	71
OH' . . . . .	451	436	265

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1 (1923), 128; P. WALDEN, Z. phys. Chem. 100 (1922), 526.

<sup>2)</sup> l. c.



Da vom Lithiumfluorid die spezifische Leitfähigkeit nur bei  $-35^{\circ}$  gemessen ist und beim Kaliumhydroxyd nur bei  $-65^{\circ}$ , so sind die fehlenden Werte durch Extrapolation gewonnen worden. Es wurde bei beiden Salzen ein Temperaturkoeffizient von 13% angenommen. Beim Silberfluorid beträgt er 13,8%.

Die sich schließlich aus den Leitfähigkeitsmessungen ergebenden Sättigungskonzentrationen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 und 2 enthalten die für  $-65$  und  $-35^{\circ}$  C gemessenen Werte. Spalte 3 enthält die aus diesen Werten für  $+20^{\circ}$  extrapolierten Sättigungskonzentrationen. In Spalte 4 sind endlich die bekannten Sättigungskonzentrationen zusammengestellt, die sich bei Wasser für  $+20^{\circ}$  ergeben. In die Tabelle sind auch einige solcher Salze aufgenommen, bei denen sich wegen zu großer Löslichkeiten der Salze die Sättigungskonzentrationen nach der Leitfähigkeitsmethode nicht bestimmen lassen, wie z. B. beim Silbernitrat und Silberfluorid in  $[\text{H}_2\text{O}]$  oder beim Silbernitrat und Silberjodid in  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Bei diesen und einigen anderen Salzen, bei denen die Sättigung erst bei mehrfach normaler Lösung erreicht ist, wurde die Ionenkonzentration angenähert oder größer als 1 gesetzt. Die wahren Werte werden wir hier erst einsetzen können, wenn wir die Gesetze der konzentrierten Lösungen besser beherrschen.

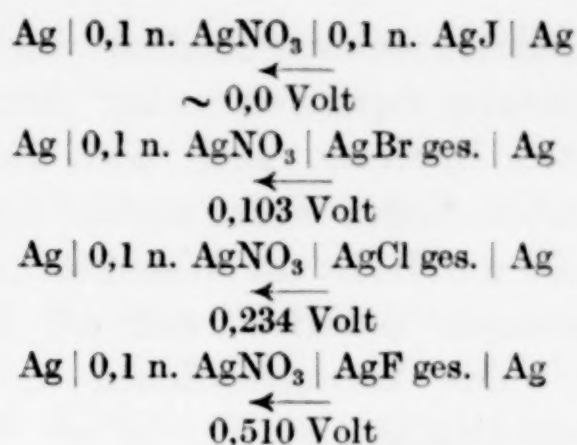
	Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen in Mol pro Liter			in [H <sub>2</sub> O]
	in [NH <sub>3</sub> ]			
	$c - 65^0$	$c - 35^0$	$c + 20^0$	$c + 20^0$
AgNO <sub>3</sub>	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
AgJ	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
AgBr	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
AgF	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1$
KJ	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
KBr	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$\sim 1$
KCl	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1$
KF	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1$
KOH	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$> 1$
NH <sub>4</sub> F	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1$
LiF	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die Salzlöslichkeiten in  $[\text{NH}_3]$  und in  $[\text{H}_2\text{O}]$  völlig verschieden verlaufen. Da nun aber bei der Bestimmung der Ionenkonzentrationen nach der Leitfähigkeitsmethode die bekannten Schwierigkeiten auftreten, die darin liegen, daß es kaum durchführbar ist, immer ein Lösungsmittel von völlig definierter Leitfähigkeit zur Anwendung zu bringen und daß es bei schwer löslichen Salzen außerdem schwierig ist, zu entscheiden, ob

die gemessenen Leitfähigkeiten von dem Salz selbst oder von irgendwelchen Verunreinigungen herrühren, und da man bei der Anwendung der Leitfähigkeitsmethode ferner die Voraussetzung machen muß, daß die gemessenen Leitfähigkeiten nur von den primären Zerfallionen der Salze und nicht von irgendwelchen komplexen Ionen herrühren, so ergibt sich, daß die aus der Leitfähigkeitsmethode gemessenen Sättigungskonzentrationen im allgemeinen nur obere Grenzwerte liefern und die wahren Sättigungskonzentrationen sehr viel kleiner sein können, besonders hinsichtlich der Ionenkonzentrationen der schwerlöslichen Salze. Von diesen Fehlerquellen ist die Methode der Konzentrationsbestimmungen durch Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten frei. Ich habe daher gemeinsam mit Herrn VON FREYTAG-LORINGHOFEN auch Messungen dieser Art ausgeführt. Der Durchführung dieser Messungen stellten sich zunächst Schwierigkeiten in der Richtung entgegen, daß es schwer war, ein Diaphragma zu finden, welches die Vermischung der beiden Elektrodenflüssigkeiten hinreichend verhinderte. Watte und Filtrierpapier quellen in Ammoniak nicht und sind ungeeignet. Ebenso quillt Agar-Agar nicht und Gelatine zu wenig.

Diaphragmen, welche auf folgende Weise hergestellt wurden, gestatteten schließlich bei  $-70^{\circ}$  die Durchführung der Messungen. Asbest wurde sorgfältig gereinigt und mit einer konzentrierten Lösung von Gelatine erwärmt. Die nach dem Abkühlen hornartig erstarrende Masse wurde sorgfältig getrocknet, pulverisiert und aus diesem Pulver ein Stopfen von ungefähr 1 cm Länge gepreßt. Diese Masse quoll in Ammoniak so hinreichend auf, daß sie die Diffusion weitgehend verhinderte und dadurch definierte Messungen möglich waren. Bei Messungen der Konzentrationsketten mit Ammoniumsalzen wurde ein Diaphragma verwandt, das aus frischgefälltem und gut getrocknetem Aluminiumhydroxyd gepreßt war. Endlich bewährten sich auch Diaphragmen, bei denen eingeschmolzene Glas- und Porzellanfiltermassen geringerer Porenweite benutzt wurden, welche uns die Firma Schott und Gen. lieferte. Bei Temperaturen über  $-70^{\circ}$  versagten auch die Diaphragmen aus Asbest und Aluminiumhydroxyd. Mit eingeschmolzenen Filtermassen geringer Porenweite wurden bei höheren Temperaturen noch keine Versuche ausgeführt. Es wurden zunächst die nachstehend angeführten Silberkonzentrationsketten bei  $-70^{\circ}$  gemessen und hierbei die unter den einzelnen Ketten verzeichneten Potentialdifferenzen erhalten.





Auf der einen Seite der Ketten befand sich immer eine Silber-  
elektrode in  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung und auf der anderen Seite eine  
Silberelektrode in Lösungen der Silberhalogenide. Bei dem in  $[\text{NH}_3]$   
sehr leicht löslichen Silberjodid wurde ebenfalls eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung  
verwandt. Beim AgBr, AgCl, AgF waren die Lösungen gesättigt.  
Der Strom verläuft in den Ketten von diesen gesättigten Lösungen  
zur  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung, wie es die Pfeilrichtungen angeben. Kurz  
nach der Zusammenstellung der Ketten waren die Potentialdiffe-  
renzen am größten, sanken dann aber ziemlich schnell herab, ein  
Zeichen, daß sich die beiden Elektrodenflüssigkeiten miteinander  
vermischten. Die Genauigkeit der bisher ausgeführten Messungen  
dürfte nicht besonders groß, jedoch für die vorliegenden Zwecke aus-  
reichend sein. Aus den gemessenen Potentialdifferenzen kann man  
die Sättigungskonzentrationen der Silberhalogenide berechnen, wenn  
man die Silberkonzentrationen in der  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung  
kennt. Auf Grund der Messungen von FRANKLIN<sup>1)</sup> wurde der  
Dissoziationsgrad in der  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung zu 0,38 angesetzt.  
Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

Salz	$c(\text{Ag}^+)$
AgJ	$\sim 1$
AgBr	$8,9 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$3,8 \cdot 10^{-8}$
AgF	$3,8 \cdot 10^{-15}$

Die Konzentration der Silberionen in den gesättigten Lösungen  
von AgJ wie von AgNO<sub>3</sub>, deren Sättigung erst bei mehrfacher Nor-  
malität eintritt, wurde  $\sim 1$  gesetzt.

Die Konzentrationen der freien Silberionen der in  $[\text{NH}_3]$  schwer-  
löslichen Silberhalogenide ergeben sich aus den Potentialmessungen  
als sehr viel kleiner wie nach der Leitfähigkeitsmethode. Besonders  
ist dies bei den schwerlöslichen Salzen der Fall. In der Silber-

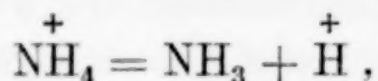
<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 69 (1909), 288.



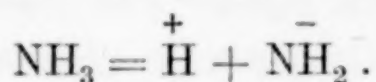
chloridlösung sinkt die Ionenkonzentration von  $10^{-3}$  bis auf  $10^{-8}$ , in der Silberfluoridlösung sogar von  $< 10^{-5}$  bis auf  $10^{-15}$ .

Es war nun von Interesse, auch noch Konzentrationskettenmessungen mit anderen Salzen auszuführen, und wir gingen dazu über, Ammoniumsalze mit Hilfe von Wasserstoffelektroden zu untersuchen. Diese Messungen bedürfen noch der Erläuterung, da die Konzentration der freien Wasserstoffionen in den Lösungen der Ammoniumsalze nicht bekannt ist.

Wenn wir jedoch annehmen, daß die Ammoniumsalze primär Ammoniumionen abspalten, so müssen wir auch mit der folgenden Reaktion rechnen:



ebenso wie wir für den elektrolytischen Zerfall des  $\text{NH}_3$  in erster Stufe die Gleichung anzunehmen haben:<sup>1)</sup>



Zwischen den Ammoniumionen und den Wasserstoffionen wird also ein Gleichgewicht bestehen, dessen Lage wir zur Zeit noch nicht kennen. Da aber in verdünnten Lösungen in  $[\text{NH}_3]$  die Konzentration des  $\text{NH}_3$  praktisch konstant ist, so müssen die Konzentrationen der Ammoniumionen und der Wasserstoffionen einander proportional sein. Wenn die Messungen mit den Wasserstoffelektroden also auch nicht die Konzentrationen der Wasserstoffionen selbst ergeben, so liefern sie doch die Werte ihrer Konzentrationsverhältnisse in den verschiedenen Lösungen.

Wir erhalten also aus den Potentialmessungen mit Wasserstoffelektroden für die Sättigungskonzentrationen der  $\text{H}^+$ -Ionen in den Lösungen der verschiedenen Ammoniumsalze in  $[\text{NH}_3]$  richtige Verhältniswerte, wenn wir in einer Lösung die Konzentration der Ammoniumionen als gegeben ansehen. Wie bei den Silbersalzen wurde angenommen, daß in den  $1/10$ -n. Ammoniumnitrat- und Ammoniumjodidlösungen, in denen die Wasserstoffelektroden gegeneinander keine Potentialdifferenz geben, der Dissoziationsgrad 0,38 ist, daß also in ihnen die Konzentration der freien Ammoniumionen zu 0,038 anzusetzen ist. Die ausgeführten Messungen sind nachstehend in gleicher Weise wie bei den Silbersalzen zusammengestellt. Aus den gemessenen Potentialdifferenzen folgt, daß die Sättigungskonzentrationen der Ammoniumhalogenide ganz ähnliche sind wie der entsprechenden Silberhalogenide, und zwar dürften die vor-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. C. FRENZEL, Z. Elektrochem. 6 (1900), 477, 485 u. 499.

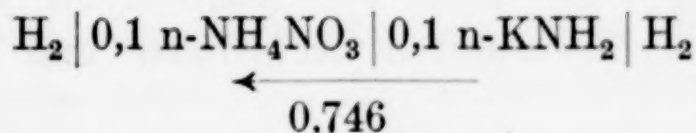
handenen Abweichungen innerhalb der bei den Messungen mit den Wasserstoffelektroden vorhandenen nicht unbeträchtlichen Fehlerquellen liegen.

1.  $\text{H}_2 \mid 0,1 \text{ n. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid 0,1 \text{ n. } \text{NH}_4\text{J} \mid \text{H}_2$   
 $\xleftarrow{\quad} \sim 0,0 \text{ Volt}$
2.  $\text{H}_2 \mid 0,1 \text{ n. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid \text{NH}_4\text{Br ges.} \mid \text{H}_2$   
 $\xleftarrow{\quad} 0,102 \text{ Volt}$
3.  $\text{H}_2 \mid 0,1 \text{ n. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid \text{NH}_4\text{Cl ges.} \mid \text{H}_2$   
 $\xleftarrow{\quad} 0,218 \text{ Volt}$
4.  $\text{H}_2 \mid 0,1 \text{ n. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid \text{NH}_4\text{F ges.} \mid \text{H}_2$   
 $\xleftarrow{\quad} 0,502 \text{ Volt}$

Mit Hilfe von Wasserstoffelektroden haben wir dann noch ebenfalls bei  $-70^\circ$  die Potentialdifferenz gemessen, welche zwei Wasserstoffelektroden in  $[\text{NH}_3]$  gegeneinander ergeben, wenn die eine Elektrodenflüssigkeit  $1/10$ -n. an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und die andere  $1/10$ -n. an  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Aus der gemessenen Potentialdifferenz von  $\sim 0,21 \text{ Volt}$  folgt, daß die Konzentration der Wasserstoffionen in der Wasserlösung  $\sim 10^7$ mal kleiner ist als der  $0,1$ -n.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den vorhin angeführten Leitfähigkeitsmessungen von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{NH}_3]$ . Ob  $\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{NH}_3]$  als freies  $\text{H}_2\text{O}$  oder als  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorhanden ist, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht entscheiden. Aus ihnen folgt nur, daß  $\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{NH}_3]$  weder selbst merklich in Ionen zerfallen sein kann, noch daß das eventuell gebildete  $\text{NH}_4\text{OH}$  merklich dissoziiert ist<sup>1)</sup>. Dieses Ergebnis steht auch damit im Einklang, daß  $\text{H}_2\text{O}$  aus einer  $\text{KNO}_3$ -Lösung in  $[\text{NH}_3]$  kein  $\text{KOH}$  zur Ausfällung bringt, obwohl  $\text{KOH}$  in  $[\text{NH}_3]$  nicht nachweisbar löslich ist. Wie weit die ausgeführten Messungen gerade beim Wasser durch unvermeidliche Spuren von Verunreinigungen entstellt sind, läßt sich schwer angeben. Man kann jedoch annehmen, daß vorhandene Verunreinigungen einerseits eine Erhöhung der Leitfähigkeit und andererseits eine Erniedrigung der auftretenden Potentialdifferenz bewirken würden, so daß  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{OH}$  noch weniger dissoziiert wären als den angegebenen Messungen entspräche.

Wir haben dann weiter noch die Potentialdifferenz der folgenden Kette gemessen:



<sup>1)</sup> Vgl. auch C. FRENZEL, l. c.



Wenn wir bedenken, daß  $\text{NH}_3$  primär in  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{NH}_2^-$ -Ionen zerfallen ist, so sehen wir leicht, daß diese Kette analog den Säurealkaliketten in  $[\text{H}_2\text{O}]$  aufgebaut ist. Das Amid  $\text{KNH}_2$  spielt in  $[\text{NH}_3]$  die Rolle einer Base und das Ammoniumsalz  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  die einer Säure. Die bekannten Indikatoren mit schwachem Säurecharakter zeigen, wie FRANKLIN und KRAUS in den schon erwähnten Arbeiten gefunden haben, dementsprechend in  $[\text{NH}_3]$  und  $[\text{H}_2\text{O}]$  auch ganz analoge Farbumschläge, z. B.

	Überschuß von	
	Säure in $[\text{H}_2\text{O}]$ Ammoniumsalze in $[\text{NH}_3]$	Base in $[\text{H}_2\text{O}]$ Amid in $[\text{NH}_3]$
Phenolphthalin . . .	farblos	rot
Carbaminsäure . . .	rot	blau
Saffranin . . . . .	carminrot	blau

Wenn wir nun annehmen, daß in den  $1/10$ -n. Lösungen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{KNH}_2$  die Dissoziationsgrade je gleich 0,38 und dementsprechend die Konzentrationen der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und der  $\text{NH}_2^-$ -Ionen in diesen beiden Lösungen gleich 0,038 n. seien, so berechnet sich hieraus das Ionenprodukt des  $[\text{NH}_3]$

$$c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-) = \sim 10^{-22}.$$

Aus diesem Ionenprodukt und den von FRANKLIN und CADY<sup>1)</sup> sowie von KRAUS und BRAY<sup>2)</sup> gemessenen und für  $-70^\circ$  extrapolierten Wanderungsgeschwindigkeiten für das  $(\text{NH}_4)^+$ - und das  $(\text{NH}_2)^-$ -Ion berechnet sich für  $\text{NH}_3$  bei  $-70^\circ$  eine Eigenleitfähigkeit von  $\sim 1,6 \cdot 10^{-9}$ .

#### Zusammenstellung der Ergebnisse und ihr Vergleich mit den Sättigungskonzentrationen in andern Lösungsmitteln.

In nachstehender Tabelle sind in Spalte 1 die Ergebnisse der vorstehenden Messungen zusammengestellt und zwar sind für die Silber- und die Ammoniumsalze die Werte der Konzentrationskettenmessungen, bei den Kaliumsalzen die der Leitfähigkeitsmessungen angegeben. Die Sättigungsionenkonzentrationen der Kaliumsalze werden also besonders bei den schwer löslichen Kaliumsalzen erheblich kleiner sein als in dieser Tabelle angegeben. Außer den in vorstehender Arbeit gemessenen Konzentrationen der Fluoride, Chloride und Bromide sowie des Kaliumhydroxyds sind in der Tabelle noch die Löslichkeiten der Nitrates und der Jodide auf-

<sup>1)</sup> FRANKLIN u. CADY, Journ. Amer. Chem. Soc. **26** (1904), 199.

<sup>2)</sup> KRAUS u. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **35** (1913), 1368.



Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen in Mol pro Liter.

	in $[\text{NH}_3]$ bei $-70^\circ$	in $[\text{H}_2\text{O}]$ bei $+20^\circ$	Konz. in $[\text{H}_2\text{O}]$ Konz. in $[\text{NH}_3]$
$\text{AgNO}_3$ . . . . .	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
$\text{AgJ}$ . . . . .	$\sim 1$	$1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-8}$
$\text{AgBr}$ . . . . .	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$\cdot 10^{-3}$
$\text{AgCl}$ . . . . .	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^2$
$\text{AgF}$ . . . . .	$3,8 \cdot 10^{-15}$	$\sim 1$	$2 \cdot 10^{14}$
$\text{KNO}_3$ . . . . .	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
$\text{KJ}$ . . . . .	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
$\text{KBr}$ . . . . .	$< 1,7 \cdot 10^{-1}$	$\sim 1$	$> 5,7$
$\text{KCl}$ . . . . .	$< 6,7 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1$	$> 1,5 \cdot 10^2$
$\text{KF}$ . . . . .	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1$	$> 10^5$
$\text{KOH}$ . . . . .	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\sim 1$	$> 5 \cdot 10^5$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
$\text{NH}_4\text{J}$ . . . . .	$\sim 1$	$\sim 1$	$\sim 1$
$\text{NH}_4\text{Br}$ . . . . .	$9 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1$	$\sim 10^4$
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	$4 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1$	$\sim 10^7$
$\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	$4 \cdot 10^{-15}$	$\sim 1$	$\sim 10^{14}$
$\text{LiF}$ . . . . .	$< 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$10^4$

genommen. In den Fällen, wo diese Salze erst bei mehrfach normaler Konzentration ihre Sättigung erreichen, wie es ganz allgemein bei den Nitraten und Jodiden in  $[\text{NH}_3]$  und auch in  $[\text{H}_2\text{O}]$  der Fall ist, mit Ausnahme des in  $[\text{H}_2\text{O}]$  schwer löslichen Silberjodids, sind die Sättigungskonzentrationen dieser Salze  $\sim 1$  gesetzt. Genauere Werte können wir hier erst einsetzen, wenn die Gesetze der hochkonzentrierten Lösungen näher bekannt sind. In Spalte 2 sind die bekannten Sättigungskonzentrationen für  $[\text{H}_2\text{O}]$  bei  $+20^\circ$  angegeben, und in Spalte 3 der Wert des Konzentrationsverhältnisses in beiden Lösungsmitteln.

Wenn man die Löslichkeiten in  $[\text{NH}_3]$  und  $[\text{H}_2\text{O}]$  miteinander vergleichen will, so erfordert ein exakter Vergleich die Umrechnung auf die gleiche Temperatur. In einer früheren Tabelle auf S. 5 habe ich den Versuch gemacht, aus den bei  $-65^\circ$  und bei  $-35^\circ$  gemessenen Konzentrationen auf die sich bei  $+20^\circ$  ergebenden Konzentrationen zu extrapolieren. Man sieht aus den Angaben dieser Tabelle, daß die sich ergebenden Änderungen klein sind. Da sich die Potentialmessungen nur bei  $-70^\circ$  ausführen ließen, habe ich von einer Umrechnung auf eine höhere Temperatur abgesehen. Das in Spalte 3 angegebene Verhältnis der Sättigungskonzentrationen in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und in  $[\text{NH}_3]$  entspricht also nicht dem wahren Werte, der sich ergeben würde, wenn man die Sättigungskonzentrationen bei gleicher Temperatur haben würde. Wenn man den sich hieraus er-

gebenden Fehler abschätzen will, so ist einmal zu berücksichtigen, daß die Änderungen der Sättigungskonzentrationen in dem angegebenen Gebiet von  $-70^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  kaum mehr als eine Zehnerpotenz betragen würden, und andererseits, daß die Änderungen der Sättigungskonzentrationen soweit sie von einem Einfluß der Veränderung des Lösungsmittels mit der Temperatur herrühren, für die verschiedenen Salze in demselben Sinne erfolgen würden.

Aus der Gegenüberstellung folgt nun, daß bei einigen Salzen, und zwar allen untersuchten Nitraten, die Löslichkeiten in beiden Lösungsmitteln angenähert gleich sind. Für andere Salze dagegen, wie für die Fluoride und zwar für Kaliumfluorid, Silberfluorid, Ammoniumfluorid und Lithiumfluorid, hat  $[\text{H}_2\text{O}]$  ein außerordentlich viel größeres Lösungsvermögen als  $[\text{NH}_3]$ , und zwar liegen hier die Verhältnisse derart, daß bisher noch für keins der untersuchten Fluoride auch nur eine spurenweise Löslichkeit in  $[\text{NH}_3]$  nachgewiesen ist, und daß FRANKLIN und KRAUS ihre Ergebnisse über die Löslichkeit der Fluoride dahin zusammenfassen, daß die Fluoride in  $[\text{NH}_3]$  unlöslich sind.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Hydroxyden. Die in  $[\text{H}_2\text{O}]$  ganz außerordentlich leicht löslichen Hydroxyde der Alkalimetalle sind in  $[\text{NH}_3]$  auch nicht spurenweise löslich, und das mit  $[\text{NH}_3]$  mischbare Hydroxyd des Wasserstoffs, das Wasser, ist in  $[\text{NH}_3]$  weder direkt als  $\text{H}_2\text{O}$  noch als  $\text{NH}_4\text{OH}$  nachweisbar in Ionen zerfallen.

Ganz anders wie bei den Fluoriden und Hydroxyden liegen die Verhältnisse bei den Jodiden. Für das Silberjodid ist die Sättigungskonzentration im  $[\text{NH}_3]$  um  $10^8$ mal größer als in  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Bei den andern Jodiden tritt der Unterschied in dem Lösungsvermögen dieser beiden Lösungsmittel nur wenig hervor, aber wohl nur aus dem Grunde, weil diese Jodide auch in  $[\text{H}_2\text{O}]$  so stark löslich sind, daß man nicht mehr von Lösungen in unveränderten Lösungsmitteln sprechen kann.

Bei den untersuchten Bromiden und Chloriden sind die Unterschiede in dem Lösungsvermögen nicht so extrem wie bei den Fluoriden, Hydroxyden und Jodiden, aber immerhin liegen die Verhältnisse auch hier derart, daß bei der Mehrzahl der Salze die beiden Lösungsmittel ein ganz ausgesprochen verschiedenes Lösungsvermögen haben.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen mit den Folgerungen vereinbaren



lassen, welche die neuere elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation für die relativen Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln gezogen hat. Um nicht zu ausführlich sein zu müssen, halte ich mich im folgenden an die Ausführungen, welche NIELS BJERRUM in seinem Vortrag: „Neuere Anschauungen über Elektrolyte“ gegeben hat, den er am 26. Januar dieses Jahres vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehalten hat<sup>1)</sup>. In Weiterentwicklung von Gedankengängen, welche von K. FAJANS<sup>2)</sup> und M. BORN<sup>3)</sup> gegeben wurden, entwickelt BJERRUM für die Verteilung eines Salzes zwischen zwei Lösungsmitteln, z. B. Wasser und Alkohol, die folgende Formel:

$$\log \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_A} = \frac{Z^2 \cdot 1,5}{r} \cdot \frac{D_{\text{H}_2\text{O}} - D_A}{D_A}.$$

Hierin bedeuten  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $C_A$  die Löslichkeiten in Wasser und in Alkohol,  $Z$  und  $r$  Valenz und Radius (Mittelwert in Angström) der Ionen,  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $D_A$  die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel. BJERRUM und LARSSON haben eine Prüfung dieser Formel für Wasser und Alkohol vorgenommen<sup>4)</sup>. Für die Verteilung des Kaliumchlorids zwischen Wasser und Alkohol ( $Z = 1$ ,  $r = 1,55 \text{ \AA}$ ,  $D = 26$ ) berechnet sich nach dieser Formel das Verteilungsverhältnis = 100, während sich aus den Messungen ein Teilungsverhältnis von etwa 2000 ergibt. In Anbetracht der in der Ableitung der Formeln liegenden Unsicherheiten sieht BJERRUM dieses Ergebnis als befriedigend an. Andere Salze sollten Verteilungsverhältnisse zeigen, welche von dem für Kaliumchlorid gefundenen nur insofern abweichen, als Ladung und Ionenradien dieser Salze von dem des Kaliumchlorids verschieden sind. Nach den von BJERRUM und LARSSON in der angeführten Arbeit angegebenen Daten scheint es, als ob auch diese Folgerung beim Vergleich der Löslichkeiten zwischen Wasser und Alkohol angenähert erfüllt ist.

Wie liegen nun aber die Verhältnisse, wenn wir die Löslichkeiten in  $[\text{NH}_3]$  mit denen in  $[\text{H}_2\text{O}]$  vergleichen? Nach der angegebenen Formel sollten die Löslichkeiten in  $[\text{H}_2\text{O}]$  rund 300mal größer als in  $[\text{NH}_3]$  sein, wenn wir dessen Dielektrizitätskonstante zu angenähert 23 ansetzen. Statt dessen ergeben sich aber Löslichkeitsverhältnisse, welche teils viele Zehnerpotenzen größer, teils einander

<sup>1)</sup> N. BJERRUM, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 62 (1929), 1091.

<sup>2)</sup> K. FAJANS, Naturwissenschaften 9 (1921), 1.

<sup>3)</sup> M. BORN, Z. Physik 1 (1920), 45.

<sup>4)</sup> N. BJERRUM u. E. LARSSON, Z. phys. Chem. 127 (1927), 358.

nahe gleich und teils viele Zehnerpotenzen kleiner sind. Die tatsächlichen Löslichkeitsverhältnisse stehen also im scharfen Gegensatz zu den Löslichkeitsverhältnissen, welche sich aus den Grundannahmen ergeben, welche der neueren elektrostatischen Theorie der Elektrolyte zugrunde liegen.

Bevor man jedoch den Schluß einer Unzulänglichkeit dieser Grundlagen zieht, wird man genau überprüfen müssen, ob die vorhandenen Widersprüche nicht auf irgendwelchem anderen Wege erklärt werden können. Bei dem in  $[\text{NH}_3]$  im Gegensatz zum  $[\text{H}_2\text{O}]$  leicht löslichen Silberjodid könnte die Annahme nahe liegen, daß es sich hier um die Bildung komplexer Ionen handle. Diese Deutung wird aber unwahrscheinlich, wenn wir berücksichtigen, daß nach den ausführlichen Untersuchungen von FRANKLIN und KRAUS<sup>1)</sup> alle Jodide in  $[\text{NH}_3]$  ungewöhnlich große Löslichkeiten zeigen, und sie wird unhaltbar, weil nach den ausgeführten Potentialmessungen gleich konzentrierte Lösungen von Silbernitrat und Silberjodid gegeneinander keine merklichen Potentialdifferenzen ergaben. Erklärungsversuche dieser Art versagen aber vollständig bei den in  $[\text{H}_2\text{O}]$  leicht löslichen, in  $[\text{NH}_3]$  aber schwer löslichen Salzen, wie z. B. den Fluoriden und Hydroxyden. Gerade den Fluoriden habe ich deshalb besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Die in  $[\text{H}_2\text{O}]$  leicht löslichen Fluoride von Li, K,  $\text{NH}_4$  und Ag zeigen in  $[\text{NH}_3]$  nur eine äußerst kleine Löslichkeit von etwa  $10^{-14}$ . Analytischer Befund, Leitfähigkeitsmessungen und Potentialmessungen führen zu dem gleichen Ergebnis. So weit ich sehe, versagen hier alle Erklärungsversuche unter Zuhilfenahme irgendwelcher sekundärer Reaktionen. Ich möchte weiter darauf hinweisen, daß sich bei den Löslichkeitsverhältnissen in  $[\text{NH}_3]$  Regelmäßigkeiten ähnlicher Art nur im entgegengesetzten Sinne zeigen wie wir sie beim  $[\text{H}_2\text{O}]$  kennen. Die Löslichkeiten der Halogenide des Ag und des Tl in  $[\text{H}_2\text{O}]$  nehmen in der Reihenfolge vom Fluorid zum Jodid ab, in  $[\text{NH}_3]$  jedoch in der Reihenfolge vom Jodid zum Fluorid. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Halogeniden der anderen Elemente, nur daß hier die Unterschiede wegen der großen Löslichkeiten der Jodide dieser Elemente in beiden Lösungsmitteln nicht so scharf hervortreten. Ausnahmslos sind jedoch alle Fluoride in  $[\text{NH}_3]$  unlöslich, während die Nitrate in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$  durchweg ähnliche Löslichkeiten zeigen. Die Sulfate und Carbonate, auch die in  $[\text{H}_2\text{O}]$  leicht löslichen, sind da-

<sup>1)</sup> E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS, Liquid Ammonia as a Solvent, Amer. Chem. Journ. 20 (1898), 10.



gegen nach den ebenfalls von mir nachgeprüften Angaben von FRANKLIN und KRAUS in  $[\text{NH}_3]$  ausnahmslos unlöslich.

Das vorliegende umfangreiche und sorgfältig geprüfte Tatsachenmaterial zwingt also zu der Folgerung, daß die Löslichkeitsverhältnisse in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$  zu den von BJERRUM auf Grund der Anschauungen der neueren elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation gezogenen Folgerungen in scharfem Widerspruch stehen. Es fragt sich nun, ob das  $[\text{NH}_3]$  vereinzelt dasteht. Das ist aber nicht der Fall. Zunächst möchte ich hervorheben, daß in ähnlicher Weise wie zwischen den Löslichkeitsverhältnissen in Wasser und den Alkoholen so auch zwischen denen in Ammoniak und den Alkylaminen nahe Parallelitäten bestehen. Ebenso wie die Löslichkeiten in der Gruppe der wasserähnlichen Lösungsmittel in der Reihenfolge Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol usw. abnehmen, nehmen auch, wie GIBBS<sup>1)</sup>, SHINN<sup>2)</sup> und ELSEY<sup>3)</sup> gefunden haben, die Löslichkeiten der Salze in der Gruppe der ammoniakähnlichen Lösungsmittel in der Reihenfolge ab: Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Propylamin und Trimethylamin. Zwischen diesen beiden Gruppen der Lösungsmittel aber bleiben stets dieselben Unterschiede bestehen wie zwischen  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$ .

Es wäre nun weiter möglich, daß das Ammoniak und die ihm chemisch ähnlichen Lösungsmittel aus irgendwelchen uns noch unbekannten Gründen den von der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation geforderten Regelmäßigkeiten nicht gehorchten. Wir wollen deshalb auch noch andere Lösungsmittel zum Vergleich heranziehen. Das Lösungsmittel mit der bisher größten Dielektrizitätskonstanten ist die Blausäure. Bei 0° ist seine Dielektrizitätskonstante 152,1<sup>4)</sup>. Hiernach sollte sein Lösungsvermögen angenähert 100mal größer als das des Wassers sein. Statt dessen aber sind, wie KAHLENBERG und SCHLUNDT<sup>5)</sup> festgestellt haben, in  $[\text{HCN}]$  die folgenden Salze nur spurenweise löslich: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumbromid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Kobaltchlorid, Kaliumjodid, Merkurichlorid, Merkuribromid, Silbercyanid, Silberchromat.

Die folgenden Verbindungen werden von den genannten Forschern

<sup>1)</sup> GIBBS, Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906), 1395.

<sup>2)</sup> SHINN, Journ. of physical. Chem. 11 (1907), 537.

<sup>3)</sup> H. MCKEE ELSEY, Journ. Amer. Chem. Soc. 42 (1920), Nr. 10.

<sup>4)</sup> K. FREDENHAGEN u. J. DAHMLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 272.

<sup>5)</sup> L. KAHLENBERG u. H. SCHLUNDT, Journ. of physical. Chem. 6 (1902), 447.

sogar als unlöslich bezeichnet: Calciumchlorid, Bariumchlorid, Calciumnitrat, die Halogenide des Bleis, Mercurochlorid, Mercurijodid, Kupfersulfat, Cuprocyanid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Silberchlorid, Silbercyanid, Chromtrioxyd, Phosphorpentoxyd, Oxalsäure.

Bei einigen Salzen, welche nach KAHLENBERG und SCHLUNDT in  $[\text{HCN}]$  nachweisbare Löslichkeiten zeigen, wie Cyankalium, Chlorkalium und Kaliumnitrat, habe ich zusammen mit J. DAHMLOS nachweisen können, daß auch hier die Sättigungskonzentrationen mehrere hundertmal kleiner sind als in  $[\text{H}_2\text{O}]^1$ ). Also auch bei  $[\text{HCN}]$  stehen die tatsächlichen Verhältnisse zu der von BJERRUM aufgestellten Forderung in scharfem Widerspruch.

Der Blausäure zur Seite steht das Acetonitril mit einer Dielektrizitätskonstante von 36, wonach es also angenähert 100mal schlechter lösen sollte als  $[\text{H}_2\text{O}]$  und angenähert 100mal besser als z. B. Äthylalkohol. Über das Acetonitril ist nun gerade eine ausführliche Arbeit von P. WALDEN und E. J. BIRR erschienen<sup>2</sup>). Zu den hier behandelten Fragen nimmt diese Arbeit jedoch keine Stellung. Von den typischen anorganischen Salzen wurden von WALDEN und BIRR nur Kaliumjodid, Silberperchlorat, Silbernitrat und Bariumperchlorat untersucht, und auch von diesen Salzen sind nicht die Löslichkeiten angegeben. Diese Lücke wird aber ausgefüllt durch eine bei ALEXANDER NAUMANN in Gießen gefertigte Dissertation von ADAM SCHIER<sup>3</sup>). ALEXANDER NAUMANN hat in den Berliner Berichten<sup>4</sup>) eine in dieser Arbeit zusammengestellte Tabelle über Löslichkeiten in Acetonitril veröffentlicht, aus der ich nachstehend einen kurzen Auszug wiedergebe:

Löslichkeiten in Acetonitril.			
LiBr	leicht löslich	KMnO <sub>4</sub>	löslich
NaJ	löslich	NH <sub>4</sub> Br	spurenweise löslich
NaSCN	löslich	NH <sub>4</sub> SCN	leicht löslich
KJ	löslich	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	wenig löslich
KSCN	leicht löslich	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Spuren

Die weiter in der Tabelle noch enthaltenen Angaben betreffen Löslichkeiten der Chloride, Bromide und Jodide von Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, Cobalt, Quecksilber, Cadmium, Zinn und Wismut, die meist als löslich oder wenig löslich bezeichnet werden. In der

<sup>1</sup>) KARL FREDENHAGEN und JOHANNES DAHMLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 77.

<sup>2</sup>) P. WALDEN u. E. J. BIRR, Z. phys. Chem. 144 (1929), 269.

<sup>3</sup>) ADAM SCHIER, Dissertation Gießen 1913.

<sup>4</sup>) ALEXANDER NAUMANN, Berl. Ber. 47 (1914), 247.



Dissertation selbst findet sich dann noch die folgende Tabelle über die Salze, welche in Acetonitril unlöslich sind.

Tabelle der Salze, welche sich als unlöslich in Acetonitril erwiesen haben:

Halogenide	Carbonate	Nitrate	Sulfate	Cyanide	Rhodanide
LiCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCN	Cu(SCN) <sub>2</sub>
NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu(CN) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	CuSO <sub>4</sub>	Hg(CN) <sub>2</sub>	AgSCN
CaCl <sub>2</sub>	CdCO <sub>3</sub>	—	—	Zn(CN) <sub>2</sub>	Hg(SCN) <sub>2</sub>
AgCl					
AgBr					
AgJ					
AgF					

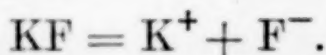
Nach dieser Zusammenstellung der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse bedarf es kaum noch einer weiteren Erörterung, daß auch die Löslichkeiten in Acetonitril mit den Forderungen der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation unvereinbar sind.

Als letztes Lösungsmittel möchte ich noch die Flußsäure zum Vergleich heranziehen. Die Dielektrizitätskonstante der [HF] ist bei  $-70^{\circ} = 173,2$  und bei  $0^{\circ} = 83,6$ .<sup>1)</sup> Bei  $0^{\circ}$  sollte [HF] also etwa das gleiche Lösungsvermögen wie [H<sub>2</sub>O] haben. Statt dessen übertrifft es — sofern man von einem Lösungsvermögen im allgemeinen überhaupt sprechen kann<sup>2)</sup> — das Lösungsvermögen des [H<sub>2</sub>O] in ganz außerordentlichem Maße, wobei aber zugleich die Einwirkungen des [HF] auf die zu lösenden Verbindungen, mit Ausnahme der auf die Fluoride, vollständig andere sind als die des [H<sub>2</sub>O]. Ich gebe im Nachstehenden einen kurzen Auszug aus einer gemeinsam mit G. CADENBACH ausgeführten Untersuchung, welche in nächster Zeit an anderer Stelle erscheinen wird. Untersucht wurden die Fluoride, Halogenide, Bromide, Jodide, Cyanide, Sulfate, Carbonate, Nitrate, Chlorate und Manganate der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Silbers, des Kupfers, des Thalliums, des Bleis und einiger anderer Metalle, und zwar wurden die Löslichkeiten der Salze und in einigen Fällen die Leitfähigkeiten der entstehenden Lösungen untersucht. Das Ergebnis der Versuche sei in folgendem kurz zusammengefaßt: Die Fluoride sind in [HF] ganz allgemein erheblich löslicher als in [H<sub>2</sub>O]. Zugleich aber sind die Fluoride nach unseren bisher durchgeführten Untersuchungen die einzigen Salze, welche in

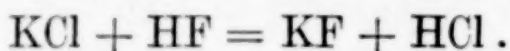
<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN u. J. DAHMLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 272.

<sup>2)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. phys. Chem. 134 (1928), 54.

[HF] einen gleichen Zerfall wie in [H<sub>2</sub>O] erleiden, d. h. einfach in ihre beiden Ionen zerfallen, z. B.

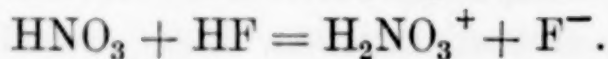


Alle anderen Salze verhalten sich gegenüber [HF] anders als gegenüber [H<sub>2</sub>O]. Die Chloride, Bromide und Jodide sind in [HF] entweder unlöslich, wie z. B. AgCl, AgBr, AgJ oder wie ZnCl<sub>2</sub> und andere, oder sie setzen sich mit [HF] unter Entwicklung der betreffenden Halogenwasserstoffsäure um, wie z. B. KCl:

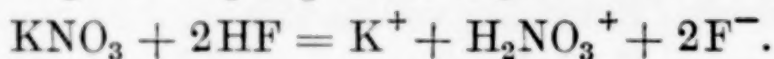


Die Halogenwasserstoffsäuren sind in [HF] auch nicht spurenweise löslich und geben keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Es ist uns nicht gelungen, Chlor-, Brom- oder Jodionen auch nur spurenweise in [HF] nachzuweisen. Alle anderen untersuchten Salze, wie z. B. die Nitrate, Sulfate, Chlorate usw. erleiden in [HF] ebenfalls Umsetzungen, aber in einem anderen Sinne. Es werden ebenfalls die betreffenden Fluoride gebildet, zugleich aber lagern die sich hierbei bildenden undissoziierten Säuren [HF] an und bilden dann unter Abspaltung von F als Anion neue Kationen.

Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen. Salpetersäure gibt in [HF] gut leitende Lösungen, wobei aber gemäß folgender Gleichung als Anionen nur Fluorionen gebildet werden:



Kaliumnitrat reagiert in [HF] nach folgender Gleichung:

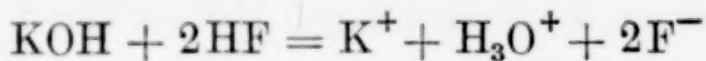


Eine Lösung von Kaliumnitrat in [HF] hat eine Leitfähigkeit, welche gleich der Summe der Leitfähigkeiten gleichkonzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid und Salpetersäure ist. Ob hierbei die Salpetersäure selbst noch unter Aufnahme von Fluor verändert wird, wie es z. B. bei der Schwefelsäure unter Bildung von Fluorsulfosäure wahrscheinlich ist, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Wasser gibt in [HF] gutleitende Lösungen nach der Gleichung:



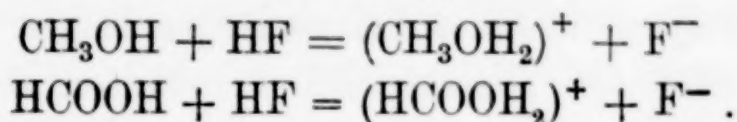
und demgemäß ist die Leitfähigkeit einer Kaliumhydroxydlösung in [HF] entsprechend der Gleichung:



gleich der Summe der Leitfähigkeiten gleichkonzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid und Wasser.



Bemerkt sei noch, daß auch sehr viele organische Verbindungen, z. B. Alkohole und Säuren, in [HF] gutleitende Lösungen geben, wobei zum Teil neuartige Kationen gebildet werden und als Anion stets das Fluorion auftritt. Als Beispiele seien das Verhalten von Methylalkohol und Ameisensäure angeführt:



Wegen weiterer Einzelheiten und Deutung dieser Versuchsergebnisse verweise ich auf die demnächst erscheinende Arbeit.

An dieser Stelle interessieren vor allem folgende Versuchsergebnisse:

1. Von allen von uns untersuchten Salzen erleiden nur die Fluoride in [HF] einen gleichen Zerfall wie in [H<sub>2</sub>O].

2. Chlor, Brom und Jod bilden in [HF] keine Ionen. Die Halogenide sind entweder unlöslich, darunter auch solche, welche in [H<sub>2</sub>O] sehr leicht löslich sind, wie z. B. ZnCl<sub>2</sub>, oder sie entwickeln in [HF] die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren. Diese selbst sind in [HF] nicht spurenweise löslich und verursachen auch keine nachweisbare Erhöhung der Leitfähigkeit.

3. In [HF] werden zahlreiche, zum Teil bisher unbekannte Kationen gebildet, während als Anion stets nur das Fluorion auftritt.

Diese in [HF] gewonnenen Versuchsergebnisse zeigen also ebenso, oder noch überzeugender als die schon vorher in anderen Lösungsmitteln erhaltenen, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel auf keinen Fall der ausschlaggebende Faktor für ihr elektrolytisches Lösungsvermögen sein kann, sondern daß spezifische chemische Wechselwirkungen das Zustandekommen und die Art der eintretenden elektrolytischen Dissoziation verursachen.

Die Anschauung, daß die Dielektrizitätskonstante für das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels nicht allein maßgebend sei, ist übrigens stets von NERNST betont worden (W. NERNST, Theoret. Chemie, 11.—15. Aufl., 1926, S. 877). In diesem Sinne schreibt auch C. FRENZEL in seiner schon erwähnten Arbeit<sup>1)</sup>: „Die Dielektrizitätskonstante ist, wie NERNST hervorhebt und neuerdings durch BRÜHL<sup>2)</sup> in überzeugender Weise dargetan ist, für die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels sicherlich nicht allein maßgebend, sondern die spezifisch chemischen Einflüsse des letzteren werden hierbei gewiß auch in Frage kommen.

<sup>1)</sup> C. FRENZEL, Z. Elektrochem. 6 (1900), 478.

<sup>2)</sup> BRÜHL, Z. phys. Chem. 30, 1. Heft.

So wurde z. B. von JANNOVICH-TESSARIN<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß Ameisensäure (D. K. = 62) ein vorzügliches Dissoziationsmittel für Salze, dagegen gar nicht für Salzsäure und Trichloressigsäure ist. Desgleichen hat eine Reihe von Untersuchungen das Resultat ergeben, daß absolut methyl- und äthylalkoholische Lösungen<sup>2)</sup> von manchen Elektrolyten besseres Leitvermögen zeigen als mit Wasser versetzte, während die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Lösungsmittel auf Zusatz von Wasser steigende Werte aufweisen.“ FAJANS erwähnt in einer seiner Arbeiten ebenfalls das Verhalten der Salzsäure in Ameisensäure und knüpft hieran die Bemerkung, daß man die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels nicht summarisch auf die Dielektrizitätskonstante zurückführen dürfe.<sup>3)</sup> H. UHLICH und E. J. BIRR<sup>4)</sup> führen in einer von ihnen gegebenen Übersicht über den molekularen Zustand von Salzen in Lösungen aus, daß man zwischen nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln unterscheiden müsse, eine Unterscheidung, die natürlich nur dann einen Sinn hat, wenn die Dielektrizitätskonstante für die elektrolitische Dissoziation nicht der allein maßgebende Faktor ist.

Endlich möchte ich noch eine neuere Äußerung von P. WALDEN anführen, in der er ebenfalls zwischen nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln unterscheidet und dann ausführt, daß kein direkter Zusammenhang zwischen dem nivellierenden oder differenzierenden Charakter des Solvens und seiner Dielektrizitätskonstanten oder seinem elektrischen Moment besteht, sondern, daß das Differenzierungsvermögen stark durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels beeinflußt zu werden scheint.<sup>5)</sup>

Die Sachlage scheint mir wie folgt zu liegen. Solange nur das Wasser und die ihm chemisch ähnlichen Lösungsmittel hinsichtlich ihres elektrolytischen Lösungsvermögens untersucht waren, konnte es berechtigt erscheinen, in ihren Dielektrizitätskonstanten den ausschlaggebenden Faktor für ihr elektrolytisches Lösungsvermögen zu sehen. Nachdem aber auch andere, dem Wasser nicht mehr chemisch ähnliche Lösungsmittel mit hinreichender Genauigkeit untersucht sind, ist es, wie die von mir vorstehend zusammengestellten und zum Teil neu erschlossenen Versuchsergebnisse zeigen,

<sup>1)</sup> JANNOVICH-TESSARIN, Z. phys. Chem. 20 (1896), 251.

<sup>2)</sup> Insbesondere COHEN, Z. phys. Chem. 25 (1898), 1.

<sup>3)</sup> K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34 (1928), 503.

<sup>4)</sup> H. UHLICH u. E. J. BIRR, Z. angew. Chem. 41 (1928), 1141.

<sup>5)</sup> P. WALDEN u. E. J. BIRR, Z. phys. Chem. 144 (1929), 269.

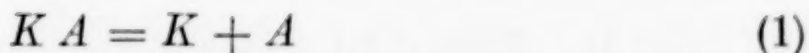


nicht mehr möglich, das vorhandene Tatsachenmaterial auf Grund der Annahme zu erklären, daß die Dielektrizitätskonstante der allein maßgebende Faktor für das Lösungs- und Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels ist. Es folgt vielmehr, daß eine solche Annahme den tatsächlichen Verhältnissen auch nicht in erster Annäherung gerecht wird. Hiermit wird auch die Auffassung unhaltbar, daß die elektrolytischen Ionen Gasionen darstellen, welche nach Maßgabe der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels Moleküle des letzteren angelagert haben und in diesem Sinne „solvatisierte Gasionen“ sind<sup>1)</sup>. An die Stelle der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation muß also eine Theorie treten, in der spezifisch chemische Kräfte die entscheidende Rolle spielen<sup>2)</sup>.

Ich habe an anderer Stelle eine solche Theorie der spezifischen Lösungskräfte entwickelt, von der ich glaube sagen zu können, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse, so weit man sie bisher übersehen kann, recht gut wiedergibt<sup>3)</sup>. In dieser Theorie wird auch dargelegt, daß bei chemisch einander ähnlichen Lösungsmitteln, wie z. B. dem Wasser und den Alkoholen oder dem Ammoniak und den Alkylaminen, angenäherte Parallelitäten mit den Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel wahrscheinlich sind. Wegen näherer Einzelheiten dieser Theorie muß ich auf meine früheren Arbeiten verweisen. Ich möchte hier jedoch auf einen wesentlichen Punkt dieser Theorie, der in dem Zusammenhang dieser Arbeit besonders interessiert, näher eingehen, nämlich auf die Frage, welche Elemente bzw. Atomgruppen in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen zu bilden vermögen und welche nicht.

Die Beantwortung dieser Frage liefert zugleich eine Erklärung dafür, warum z. B. die Fluoride und die Hydroxyde in  $[\text{NH}_3]$  unlöslich sind, oder warum Chlor, Brom und Jod in  $[\text{HF}]$  keine Ionen zu bilden vermögen und warum von den z. B. in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$  bekannten Ionen in  $[\text{HF}]$  kein anderes als nur das Fluorion existenzfähig ist.

Es sei ein Lösungsmittel  $[K A]$  gegeben, das in der Gasphase nach der Gleichung

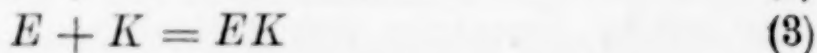
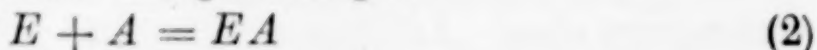


<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. phys. Chem. 140 (1929), 65.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Unterscheidung zwischen elektrostatischen und chemischen Kräften siehe K. FREDENHAGEN, Z. phys. Chem. 140 (1929), 75.

<sup>3)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. f. phys. Chem. 128 (1927), 1; 128 (1927), 239; 134 (1928), 33; 140 (1929) 65; 140 (1929), 435; 141 (1929), 141. Siehe besonders die vorletzte Arbeit.

in seine Bestandteile zerfallen ist. Mit diesem Lösungsmittel reagiere ein Element  $E$ , indem es mit seinen Bestandteilen die Verbindungen  $EA$  und  $EK$  gibt, gemäß den Reaktionsgleichungen



oder in der Form des Massenwirkungsgesetzes geschrieben:

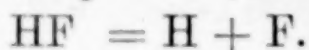
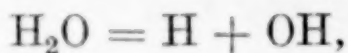
$$c(E) \cdot c(A) k_{(E,A)} = c(EA) \quad (2a)$$

$$c(E) \cdot c(K) k_{(E,k)} = c(EK). \quad (3a)$$

Hierin bedeuten  $k_{(E,A)}$  und  $k_{(E,k)}$  die den Dissoziationskonstanten reziproken Verwandtschaftskonstanten. Je größer die Verwandtschaften der reagierenden Elemente zueinander sind, um so größer sind die Werte dieser Verwandtschaftskonstanten. Ich habe a. a. O. eine Theorie entwickelt, nach der ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel  $[KA]$  nur dann Ionen zu bilden vermag, wenn seine chemischen Verwandtschaften zu den beiden binären Zerfallsteilen des Lösungsmittels verschieden sind. Aus dieser Theorie folgt, daß das Element  $E$  in dem Lösungsmittel  $[KA]$  Kationen bildet, wenn  $k_{(E,A)} > k_{(E,k)}$  und Anionen, wenn  $k_{(E,A)} < k_{(E,k)}$ . Des weiteren folgt, daß das Bestreben, mit dem die Elemente in  $[KA]$  Ionen bilden, um so größer ist, je verschiedener  $k_{(E,A)}$  und  $k_{(E,k)}$  voneinander sind.

Wir wollen nachstehend prüfen, ob diese Folgerungen für die bisher näher untersuchten Lösungsmittel zutreffen. Und zwar wähle ich als Beispiel das Wasser, dem die Alkohole analog sind, das Ammoniak, dem die Alkylamine ähnlich sind und die Flußsäure. Die Blausäure und das Acetonitril lasse ich aus, weil bei diesen beiden Lösungsmitteln weder festgestellt ist, welches ihre binären Zerfallsteile sind<sup>1)</sup>, noch mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist, welche Elemente in ihnen Ionen zu bilden vermögen.

Wasser, Ammoniak und Flußsäure sind nach den nachstehenden Gleichungen in ihre binären Bestandteile zerfallen:



Für das Wasser ist dieser Zerfall besonders durch K. F. BONHOEFFER nachgewiesen<sup>2)</sup> und für Ammoniak können wir einen ähnlichen Zerfall mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen.

Alle drei Lösungsmittel haben also als einen Zerfallteil den

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN u. J. DAHMLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 77.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER u. R. REICHARDT, Z. phys. Chem. 139 (1928), 75.



Wasserstoff gemeinsam. Die elektrolytischen Lösungstensionen der Elemente gegen diese Lösungsmittel können also nur insofern voneinander verschieden sein, als ihre Verwandtschaften zu den anodischen Bestandteilen dieser Lösungsmittel verschieden sind. Da nun aber die Verwandtschaften der Elemente zur OH-Gruppe, zur NH<sub>2</sub>-Gruppe und zum Fluor ganz außerordentlich verschieden sind, so müssen nach meiner Theorie auch ihre Lösungstensionen gegen diese Lösungsmittel außerordentlich verschieden sein.

Wir wollen zunächst die Elemente zusammenstellen, deren Verwandtschaft zu dem anodischen Bestandteil des Lösungsmittels größer ist als zum Wasserstoff, für welche also

1. beim H<sub>2</sub>O  $k_{(E,OH)} > k_{(E,H)}$
2. beim NH<sub>3</sub>  $k_{(E,NH_2)} > k_{(E,H)}$
3. beim HF  $k_{(E,F)} > k_{(E,H)}$ .

Es sind dies für alle drei Lösungsmittel die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle und überhaupt die metallischen Elemente. Alle diese müssen also in diesen Lösungsmitteln Kationen bilden und zwar soll die Tendenz, mit der sie Ionen zu bilden bestrebt sind, um so größer sein, je größer die Verwandtschaften der Elemente zu den anodischen Bestandteilen der Lösungsmittel sind.

Da nun im großen und ganzen die bekannteren Metalle zum Fluor eine größere Verwandtschaft als zur (OH)-Gruppe und zu dieser wieder eine größere als zur (NH<sub>2</sub>)-Gruppe haben, so müssen wir erwarten, daß die elektrolytischen Lösungstensionen der metallischen Elemente gegen [HF] größer als gegen [H<sub>2</sub>O] und gegen [H<sub>2</sub>O] wiederum größer als gegen [NH<sub>3</sub>] sind. Und zwar muß dieser letztere Unterschied im allgemeinen größer als der erstere sein, wenigstens für die Elemente, deren Verwandtschaften zum Fluor und zur (OH)-Gruppe voneinander weniger verschieden ist als ihre Verwandtschaften zur (OH)- und zur (NH<sub>2</sub>)-Gruppe. Ich habe a. a. O. ausgeführt, daß diese Unterschiede auch tatsächlich vorhanden sind.

Nach meiner Theorie sollen nun weiter alle diejenigen Elemente gegen ein gegebenes Lösungsmittel neutral sein, d. h. in ihnen keine Ionen zu bilden vermögen, für welche die Verwandtschaften zu den beiden Zerfallteilen des Lösungsmittels einander angenähert gleich sind, für welche also

1. beim H<sub>2</sub>O  $k_{(E,OH)} \sim k_{(E,E)}$
2. beim NH<sub>3</sub>  $k_{(E,NH_2)} \sim k_{(E,H)}$
3. beim HF  $k_{(E,F)} \sim k_{(E,H)}$ .

Für  $[\text{H}_2\text{O}]$  gehören zu den Elementen, welche dieser Bedingung genügen und in ihm also keine Ionen zu liefern vermögen, u. a. die Elemente B, C, N, P, As.

Beim  $[\text{NH}_3]$  liegen die Verhältnisse erheblich anders. Die (OH)-Gruppe, wie das Chlor z. B., geben nicht nur mit dem Wasserstoff, sondern auch mit der  $\text{HN}_2$ -Gruppe verhältnismäßig stabile Verbindungen ( $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) und sollten darum gegen  $[\text{NH}_3]$  keine großen Lösungstensionen zeigen. Aus chemischen Analogiegründen läßt sich ferner vermuten, daß ein  $\text{NH}_2\text{F}$ , obwohl es bisher noch nicht hergestellt ist, noch stabiler als  $\text{NH}_2\text{Cl}$  und wohl auch als  $\text{NH}_2\text{OH}$  ist. Es ist im ganzen wohl wahrscheinlich, daß die Verwandtschaft zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der Reihenfolge F, OH, Cl, Br, J abnimmt und daß hierbei nur die ersten drei Glieder dieser Reihe einigermaßen stabile Verbindungen bilden. Die Tatsache, daß alle Fluoride und Hydroxyde in  $[\text{NH}_3]$  unlöslich sind, was gleichbedeutend damit ist, daß weder Fluor, noch die OH-Gruppe in  $[\text{NH}_3]$ -Ionen zu bilden vermögen, und daß die Tendenz zur Ionenbildung und damit die relative Löslichkeit ihrer Salze in  $[\text{NH}_3]$  weiter in der Reihenfolge von Cl zum Br zum J zunimmt, würde auf diesem Wege ihre Erklärung finden. Doch sei ohne weiteres zugegeben, daß diese Schlüsse nach unseren heutigen Kenntnissen wohl möglich, aber doch so lange nicht zwingend sind, wie wir die betreffenden Verwandtschaften nicht genauer kennen.

Völlig eindeutig aber liegen die Verhältnisse beim  $[\text{HF}]$ . Hier zeigen z. B. die Halogene Chlor, Brom und Jod ungefähr gleiche Verwandtschaft zu Fluor, wie zum Wasserstoff<sup>1)</sup>. Dementsprechend vermögen weder Chlor, Brom, noch Jod Anionen in  $[\text{HF}]$  zu bilden und sind gegen diese Lösungsmittel praktisch neutral.

Noch größer werden die Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel, wenn wir diejenigen Elemente zusammenstellen, für welche

1. beim  $\text{H}_2\text{O}$   $k_{(\text{E}, \text{OH})} < k_{(\text{E}, \text{H})}$ ,
2. beim  $\text{NH}_3$   $k_{(\text{E}, \text{NH}_2)} < k_{(\text{E}, \text{H})}$ ,
3. beim  $\text{HF}$   $k_{(\text{E}, \text{F})} < k_{(\text{E}, \text{H})}$ .

<sup>1)</sup> Für das Chlor hatte ich aus seinem Verhalten gegen  $[\text{HF}]$  auf angenäherte Gleichheit seiner Affinitäten gegen Wasserstoff und Fluor geschlossen und diesen Schluß auch durch einen ausgeführten Versuch bestätigt gefunden. Z. phys. Chem. **128** (1927), 252; **140** (1929), 467; **141** (1929), 221. Inzwischen hat OTTO RUFF die angenäherte Gleichheit beider Affinitäten durch quantitative Messungen festgestellt. O. RUFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 258; **183** (1929), 214.



Für  $[\text{H}_2\text{O}]$  gehören hierher die Elemente Te, Se, S, J, Br, Cl, F, wobei die Elemente gleich in der Reihenfolge geordnet sind, in der die Verwandtschaften zum Wasserstoff die zur Hydroxylgruppe überwiegen und in der somit die Tendenz zur Ionenbildung in  $[\text{H}_2\text{O}]$  zunimmt.

Für  $[\text{NH}_3]$  gehören zu den Anionenbildnern ebenfalls die Halogene, aber in umgekehrter Reihenfolge. Während das Fluor gegen  $[\text{NH}_3]$  praktisch neutral ist, d. h. keine Ionen bildet, hat Jod gegen  $[\text{NH}_3]$  eine große Lösungstension, wie ich dies an anderer Stelle schon des näheren ausgeführt habe<sup>1)</sup>.

Wenn wir nun weiter bezüglich des  $[\text{HF}]$  diejenigen Elemente zusammenzustellen versuchen, welche zum Wasserstoff eine größere Verwandtschaft haben als zum Fluor, und welche demgemäß in ihm Anionen bilden sollten, so finden wir, daß es solche Elemente überhaupt nicht gibt. Für alle Elemente überwiegt ihre Verwandtschaft zum Fluor ganz erheblich die zum Wasserstoff, oder ist ihr doch wie bei den Halogenen Chlor, Brom und Jod merklich gleich, so daß wir kein Element kennen, welches auf Grund der von mir gegebenen Theorie in  $[\text{HF}]$  Anionen zu bilden vermöchte. Das Ergebnis unserer experimentellen Untersuchungen, nach dem in  $[\text{HF}]$ , welche Salze wir auch immer in ihm lösen, stets nur Fluor als Anion aufzutreten vermag, findet also durch meine Theorie eine einfache Erklärung.

Die Betrachtungen, welche wir vorstehend für die Elemente durchgeführt haben, lassen sich natürlich auch für die Atomgruppen durchführen, welche Ionen zu liefern vermögen.

#### Zusammenfassung.

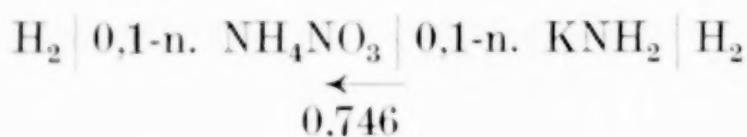
Durch die Untersuchungen amerikanischer Forscher war schon bekannt, daß viele anorganische Salze in  $[\text{NH}_3]$  ganz andere Löslichkeiten zeigen als in  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Teils durch Messungen der Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen, teils durch Konzentrationskettenmessungen wurden die Löslichkeiten der folgenden Salze in  $[\text{NH}_3]$  quantitativ bestimmt:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiF}$ . Hierbei wurde im einzelnen folgendes festgestellt: Die Nitrate zeigen in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und in  $[\text{NH}_3]$  im allgemeinen angenähert gleiche Sättigungskonzentrationen. Bei den Jodiden sind die Sättigungskonzentrationen in  $[\text{NH}_3]$  erheblich größer als in  $[\text{H}_2\text{O}]$ , und zwar

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. phys. Chem. 128 (1927), 9.

beim AgJ um das  $10^8$ -fache. Beim AgF liegen die Verhältnisse dagegen umgekehrt. Hier ist die Sättigungskonzentration in  $[\text{H}_2\text{O}]$  um rund  $10^{15}$  mal größer als in  $[\text{NH}_3]$ , in dem die Fluoride — näher untersucht wurden noch KF,  $\text{NH}_4\text{F}$  und LiF — überhaupt keine nachweisbare Löslichkeit zeigen. Die Löslichkeitsverhältnisse der Chloride und Bromide liegen zwischen diesen beiden Extremen, und zwar zeigen die Bromide in  $[\text{NH}_3]$  allgemein eine größere Sättigungskonzentration als die Chloride.

Ebenso wie die Fluoride zeigen auch die Hydroxyde in  $[\text{NH}_3]$  keine nachweisbare Löslichkeit. KOH als Bodenkörper in  $[\text{NH}_3]$  bewirkt keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Das mit  $[\text{NH}_3]$  mischbare Hydroxyd des Wasserstoffs, das Wasser, erhöht die Leitfähigkeit des  $[\text{NH}_3]$  ebenfalls nicht nachweisbar, kann also weder direkt, noch als  $\text{NH}_4\text{OH}$  merklich in Ionen zerfallen sein.

Es wurde die Viskosität des flüssigen Ammoniaks bei  $-33,5^\circ$  und bei  $-70^\circ$  bestimmt. Die Eigenleitfähigkeit des reinen Ammoniaks wurde durch direkte Leitfähigkeitsmessungen bei  $-73,5^\circ$  zu  $\sim 1,6 \cdot 10^{-8}$  bestimmt. Das Ionenprodukt des  $[\text{NH}_3]$  wurde durch Messung der Potentialdifferenz der nach Art der Säurealkaliette zusammengesetzten Kette:



bei  $-70^\circ$  zu angenähert  $10^{-22}$  bestimmt. Hieraus berechnet sich eine Eigenleitfähigkeit des  $[\text{NH}_3]$  bei  $-70^\circ$  zu angenähert  $1,6 \cdot 10^{-9}$ .

Nach der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation, z. B. nach der von BJERRUM hierfür aufgestellten Formel sollen die Ionensättigungskonzentrationen der Salze in verschiedenen Lösungsmitteln durch die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel bestimmt sein. Die gemessenen Sättigungskonzentrationen in  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$  werden einander gegenübergestellt und gezeigt, daß die geforderte Gesetzmäßigkeit für den Vergleich von  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{NH}_3]$  auch nicht in erster Annäherung erfüllt ist.

Analog wie dem Wasser in seinem chemischen Verhalten und seinem Lösungsvermögen Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol usw. ähnlich sind, stehen dem Ammoniak Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Propylamin, Trimethylamin usw. zur Seite. Innerhalb jeder dieser beiden Gruppen von Lösungsmitteln besteht eine gewisse Parallelität zwischen dem Lösungsvermögen und der Dielektrizitätskonstanten ihrer einzelnen Glieder, und zwar in dem Sinne, daß



beide Größen in der angegebenen Reihenfolge abnehmen. Andererseits aber bleiben zwischen allen Gliedern dieser beiden Gruppen von Lösungsmitteln hinsichtlich ihres Lösungsvermögens dieselben Unterschiede wie zwischen  $[H_2O]$  und  $[NH_3]$  bestehen, so daß also die von der elektrostatischen Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten auch bei ihnen nicht erfüllt sind.

Es wird weiter gezeigt, daß auch die Lösungs- und Ionisierungsvermögen der Blausäure (Dielektrizitätskonstante bei  $0^\circ = 152,1$ ) und des Acetonitril (Dielektrizitätskonstante  $= 36$ ) vollständig andere sind, als man nach ihrer Dielektrizitätskonstanten erwarten müßte. Diese beiden Lösungsmittel sind nämlich trotz ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten ganz ausgesprochen schlechte Lösungsmittel für die Mehrzahl der in  $[H_2O]$  leicht löslichen und stark dissoziierten Salze.

Es werden weiter die Ergebnisse bisher noch nicht veröffentlichter eigener Messungen über das Lösungs- und Dissoziierungsvermögen des  $[HF]$  gegeben und gezeigt, daß auch diese mit der Forderung unvereinbar sind, daß das Lösungsvermögen der Lösungsmittel in erster Linie durch ihre Dielektrizitätskonstante bestimmt sei. Von zahlreichen untersuchten Salzen der verschiedensten Art zerfallen in  $[HF]$  nur die Fluoride in analoger Weise wie in  $[H_2O]$ , nämlich in Metallkationen und in Fluoranionen. Alle anderen Salze aber erleiden bei ihrer Auflösung in  $[HF]$  Umsetzungen mit dem Lösungsmittel, wobei die sich bildenden Verbindungen in der Weise elektrolitisch dissoziieren, daß als Anion stets nur das Fluorion auftritt, während als Kationen neben den schon aus anderen Lösungsmitteln bekannten Metallionen zahlreiche neuartige Ionen gebildet werden.

Zum Schluß wird gezeigt, daß die von mir aufgestellte Theorie der spezifischen Lösungskräfte die experimentell gefundenen Tatsachen mit guter Annäherung wiedergibt, wobei diese Theorie auch erklärt, daß bei chemisch einander ähnlichen Lösungsmitteln eine angenäherte Parallelität zwischen ihrem Lösungs- und Dissoziierungsvermögen und ihren Dielektrizitätskonstanten vorhanden ist.

**Greifswald,** *Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie, 12. November 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1929.

## Das Actiniumproblem und das Atomgewicht des Protactiniums.

VON ARISTID V. GROSSE.

Neulich veröffentlichte G. ELSEN<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift eine zusammenfassende Arbeit über das Actiniumproblem, worin er die verschiedenen vorgeschlagenen Theorien über den Ursprung der Actiniumreihe radioaktiver Elemente diskutiert.

In der Zusammenfassung macht Herr ELSEN unter anderen die folgende Bemerkung:

„Die Meinung von A. v. GROSSE, der das Protactinium in reinem Zustande isolierte, daß beim Bekanntwerden des richtigen Wertes dieses Atomgewichtes auch das Actiniumproblem gelöst wäre, ist falsch: die Isotopentheorie ist unabhängig von diesem Verbindungsgewicht.“

Wir möchten jetzt nur feststellen, daß wir nach wie vor an unserer Meinung festhalten. Es wäre jedoch im Augenblick von geringem praktischen Nutzen, darüber zu diskutieren; wir wollen besser zuerst das Ergebnis der experimentellen Atomgewichtsbestimmung des Protactiniums abwarten.

Diese Bestimmung wird jetzt vorbereitet. Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um auf einige damit zusammenhängende Fragen näher einzugehen.

Es besteht heute noch die Meinung, daß die Schwierigkeit bei der Isolierung des Protactiniums in der Abtrennung des begleitenden Tantals liegen.<sup>2)</sup> Wir möchten deshalb besonders betonen, daß die analytischen Reaktionen des Elementes 91 so stark von denen des Tantals abweichen, daß es im Gegenteil schwierig wäre (vielleicht sogar unmöglich), Protactinium aus dem komplizierten Gemisch der Elemente, die die Radiumrückstände bilden, zusammen mit dem darin vorkommenden Tantal zu isolieren.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> G. ELSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 304.

<sup>2)</sup> Vgl. l. c. S. 307; G. ELSEN, Chem. Weekbl. **25** (1928), 517; A. S. RUSSELL, Nature **120** (1927), 402; K. W. F. KOHLRAUSCH, Radioaktivität [1928], S. 758.

<sup>3)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der analytischen Reaktionen des Elementes 91 und ihr Unterschied gegenüber denen des Tantals wird jetzt zur Veröffentlichung vorbereitet.



Die besten Präparate von O. HAHN und L. MEITNER und später von ihren Mitarbeitern bis 1926 enthielten nicht mehr als etwa 0,01 bis 0,1 Gewichtsprocente Protactinium; sie bestanden aus wechselnden Mengen von Oxyden und Phosphaten von Titan, Zirkon, Hafnium, Niob und Tantal.<sup>1)</sup>

O. HAHN und L. MEITNER waren in ihren Arbeiten vor allen Dingen bemüht, radioaktiv-reine Präparate herzustellen und das Protactinium als radioaktives Element zu charakterisieren und dessen radioaktive Eigenschaften zu erforschen. Sie arbeiteten nur mit sehr geringen Substanzmengen (einigen Milligrammen bei ihren konzentriertesten Präparaten) und da damals absichtlich Tantaloxyd zugesetzt wurde, bestanden ihre Präparate zum größten Teile aus diesem Oxyd.

Die später von ihren Mitarbeitern aus größeren Mengen Ausgangsmaterial dargestellten Präparate enthielten prozentual nur geringe Mengen Tantal. Was man für Tantaloxyd hielt, war in Wirklichkeit Zirkonphosphat. Dieser Irrtum ist jedoch leicht verständlich. Zirkonphosphat ist die beste Trägersubstanz für das Element 91 und adsorbiert es quantitativ selbst in extremen Verdünnungen. Sein chemisches Verhalten ist in den meisten Fällen dem des Tantaloxys sehr ähnlich; beide sind weiße, schwer schmelzbare, in allen Säuren, außer Flußsäure, unlösliche Pulver. Beim Lösen ihres Natriumbisulfataufschlusses in heißem Wasser bleiben beide Verbindungen im unlöslichen Rückstand. Da weiter, bis 1927, man allgemein an die große Ähnlichkeit von Tantal und Element 91 glaubte, dachte keiner, daß die Protactinium enthaltende Trägersubstanz etwas anderes als Tantaloxyd sein könnte.

Die analytischen Trennungsmethoden der Begleitmetalle des Protactiniums, des Zirkons, Hafniums, Titans, Niobs und Tantals, lassen bekanntlich manches zu wünschen übrig<sup>2)</sup>; sie sind nicht sehr scharf und in vielen Fällen mangelhaft untersucht.

Die meisten Schwierigkeiten in der Reinherstellung des Protactiniums bereitet die Abtrennung der letzten Reste Zirkon. Infolge seines verhältnismäßig kleinen Atomgewichtes würden schon 0,2% Zirkon im Protactiniumpentachloridpräparat zur Atomgewichtsbestimmung genügen, um scheinbar das Atomgewicht des Prot-

<sup>1)</sup> Vgl. O. HAHN u. L. MEITNER, Phys Ztschr., 19 (1918), 214; Ber. 52 (1919), 1817; O. HAHN, Handbuch der Physik Bd. 22 (1926), 282.

<sup>2)</sup> Vgl. Band 24—25 (1912) der „Chem. Analyse“. — R. J. MEYER u. O. HAUSER, „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“.

actiniums von etwa 231 auf 230 zu erniedrigen und somit jede Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Ursprungstheorie der Actiniumreihe illusorisch zu machen.

Aus diesen Gründen sind größere Mengen Protactinium als Ausgangsmaterial für seine Atomgewichtsbestimmung notwendig, als bei analytisch scharf definierten Elementen. O. HÖNIGSCHMID<sup>1)</sup> hielt bei seiner Atomgewichtsbestimmung des Radiums eine Menge von etwa 100 mg Radiumchlorid für „viel zu klein, um zuverlässige Werte zu erhalten“. Zur einwandfreien Atomgewichtsbestimmung des Protactiniums werden sicher einige Dezigramme dieses Radioelementes notwendig sein.

Untersuchungen, die die exakte Atomgewichtsbestimmung des Protactiniums vorbereiten sollen, sind jetzt im Gange und wir hoffen, in absehbarer Zeit die ersten Ergebnisse mitteilen zu können.

---

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID, Monatsh. **33** (1912), 253.

**Shanghai**, Chemical Research Institute, 4. Juli 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1929.



## Die Härte silberreicher Kupfer-Silberlegierungen.

### Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber mit Hilfe von Härtemessungen.

Von M. HANSEN.

Mit 8 Figuren im Text.

KURNAKOW, PUSCHIN und SENKOWSKI<sup>1)</sup> haben die Bestimmung der Brinellhärte mit Erfolg zur Ermittlung der Mischkristallgebiete im System Kupfer-Silber angewendet. Ihr Ergebnis, soweit es für die silberreichen Legierungen von Bedeutung ist, zeigt Fig. 1. Die Härtekurve erfährt eine deutliche Richtungsänderung bei etwa 6% Cu<sup>2)</sup>. Im heterogenen Gebiet ist die Härte nur sehr wenig von der Zusammensetzung abhängig; sie ändert sich zwischen den Konzentrationen der gesättigten silber- und kupferreichen Mischkristalle innerhalb der Fehlergrenzen linear.

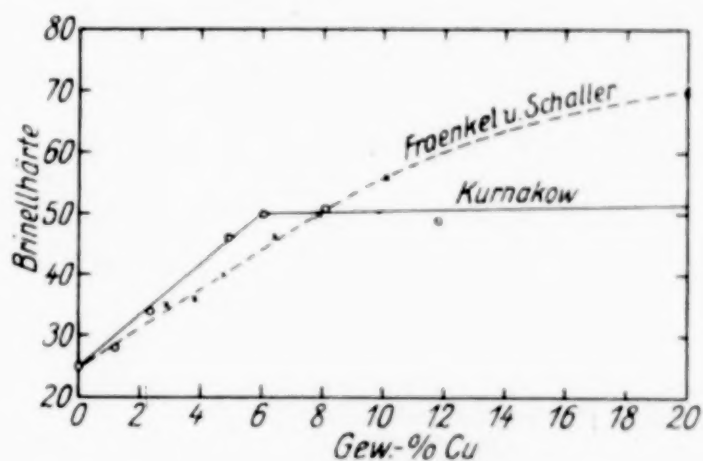


Fig 1. Härte von Kupfer-Silberlegierungen nach KURNAKOW, PUSCHIN und SENKOWSKI (30 Stdn. bei 650—700° gegläut) und FRAENKEL und SCHALLER<sup>3)</sup>. (1 Stde. bei 725° gegläut und abgeschreckt)

Es erschien interessant zu erfahren, ob der Knick in der Härtekurve nach dem Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen (d. h. bei eindeutig definierter Wärmebehandlung) wenigstens annähernd der Sättigungskonzentration des Mischkristalles bei der betreffenden Abschrecktemperatur entspricht, inwieweit also Härte-

<sup>1)</sup> N. KURNAKOW, N. PUSCHIN u. N. SENKOWSKI, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 123/40.

<sup>2)</sup> Diesem Wert kommt allerdings eine quantitative Bedeutung nicht zu, da die Legierungen nach 30stündigem Glühen bei 650—700° offenbar verhältnismäßig langsam abgekühlt wurden, so daß — nach unserer heutigen Kenntnis — eine nachträgliche, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit mehr oder weniger starke Entmischung eintreten konnte.

<sup>3)</sup> W. FRAENKEL u. P. SCHALLER, Z. Metallkunde **21** (1928), 237/43.

messungen zur Bestimmung von Löslichkeitskurven herangezogen werden können, und in welchem Grade eine auf diesem Wege gewonnene Kurve mit der durch mikrographische Analyse gefundenen

Löslichkeitskurve (Fig. 2), über deren Bestimmung an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet wurde, übereinstimmt.

Die Legierungen, die in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. ROESSLER, Zweigniederlassung Pforzheim, zur Verfügung gestellt waren, wurden unter Verwendung von reinstem Silber und Elektrolytkupfer in Graphittiegeln unter einer Holzkohledecke erschmolzen und zu Vierkantstäben mit abgestumpften Ecken und einer quadratischen Schnittfläche von 17 mm Kantenlänge vergossen. Die Stäbe wurden zu 10 mm-Vierkantdrähten gewalzt und darauf gegläht (Anlieferungszustand). Für die Härteprüfungen kamen Abschnitte von 10 mm Länge zur Verwendung.

Das Glühen wurde in elektrischen Röhrenöfen unter Durchleitung eines kräftigen Kohlensäurestromes ausgeführt. Eine Oberflächenoxydation ließ sich dabei nicht verhindern, doch erfolgte die Härte-

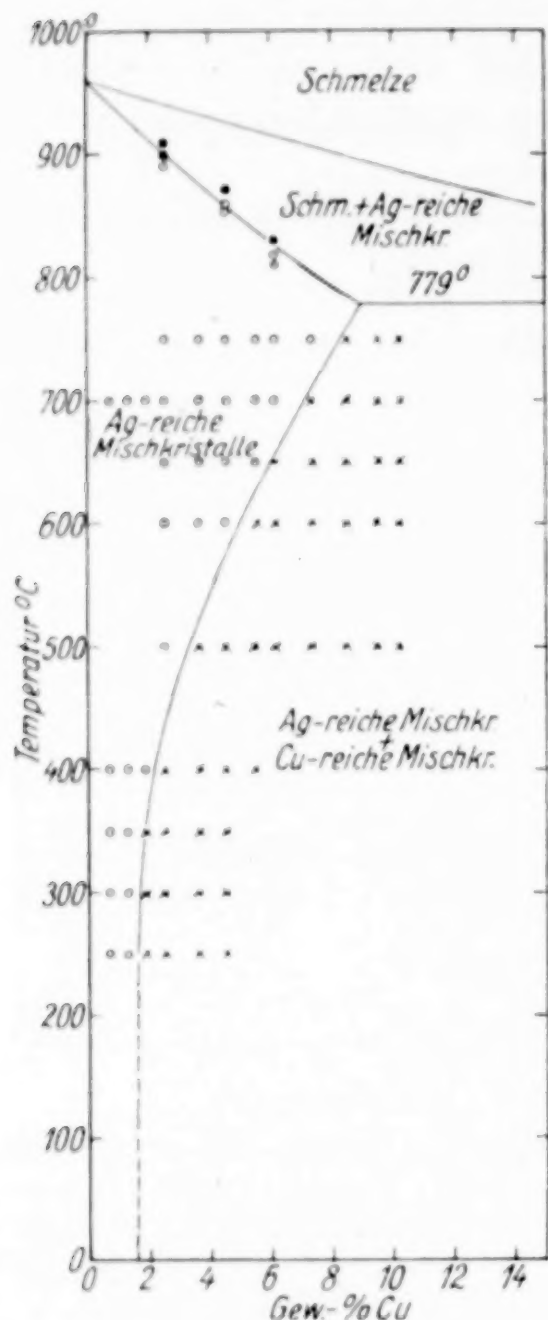


Fig. 2. Zustandschaubild der silberreichen Kupfer-Silberlegierungen nach eigenen Untersuchungen.

prüfung auf einer Fläche, die mindestens 2 mm unterhalb der Oberfläche lag. Bei den langen Glühungen wurde eine Temperaturkonstanz von wenigstens  $\pm 5^\circ$  durch Anwendung eines Temperaturreglers gewährleistet. Das Abschrecken geschah durch möglichst schnelles Herausziehen der Proben aus dem Ofen und Eintauchen in Wasser.

Im Hinblick auf einen besseren Vergleich der Ergebnisse lag es nahe, die Härtemessungen an denselben Proben, mit deren Hilfe die

<sup>1)</sup> M. HANSEN, Z. Metallkunde **21** (1929), 181/84.



Tabelle 1.  
Brinellhärte von Kupfer-Silberlegierungen.

Wärmebehandlung	Brinellhärte H 5/62,5/30 der Legierung mit											
	0,68% Cu	1,32% Cu	1,94% Cu	2,55% Cu	3,63% Cu	4,57% Cu	5,51% Cu	6,16% Cu	7,38% Cu	8,48% Cu	9,55% Cu	10,22% Cu
Anlieferungszustand . . . . .	32,4	35,1	36,1	38,9	41,8	48,0	51,6	55,8	66,2	68,4	69,1	72,4
25 Stdn. bei 750 ± 2° geglüht u. abgeschreckt	—	—	—	31,9	34,2	38,9	—	44,2	46,8	52,0	54,1	54,5
20 Stdn. bei 750 ± 5° geglüht, auf 700° abgekühlt, 2 Stdn. konstant gehalten und abgeschreckt . . . . .	—	—	—	33,8	35,6	39,4	41,7	43,0	44,9	45,2	47,1	45,8
20 Stdn. bei 750 ± 5° geglüht, auf 650° abgekühlt, 1 Stde. konstant gehalten und abgeschreckt . . . . .	—	—	—	31,9	35,8	38,9	42,8	44,2	44,2	42,3	47,0	43,1
20 Stdn. bei 750 ± 5° geglüht, auf 600° abgekühlt, 2 Stdn. konstant gehalten und abgeschreckt . . . . .	—	—	—	32,0	35,6	41,9	41,9	44,7 <sup>1)</sup>	47,9	43,5	42,6	43,3
20 Stdn. bei 750 ± 5° geglüht, auf 500° abgekühlt, 27 Stdn. konstant gehalten und abgeschreckt . . . . .	—	—	—	32,4	39,5	41,9	44,3	43,6	41,9	44,9	45,4	44,9
2 Stdn. bei 750° geglüht, innerhalb 1 Tag auf 400° abgekühlt, 1 Tag konstant gehalten und abgeschreckt . . . . .	26,0	27,3	28,8	38,3	46,5	50,6	—	—	—	—	—	—
Nach dem Abschrecken bei 700° bzw. 750°												
28 Stdn. bei 400° angelassen . . . . .	27,1	27,6	29,6	—	49,4	55,3	60,1	—	—	—	—	—
5 Stdn. bei 700° geglüht und abgeschreckt	28,0	28,9	30,8	32,4	36,1 <sup>1)</sup>	38,0	40,1 <sup>1)</sup>	45,1	47,4	48,5	48,8	52,6
24 Stdn. bei 600° geglüht und abgeschreckt	27,9	28,8	30,6	33,0	36,0	40,8	43,3	45,4	47,3	49,3	50,9	53,0
48 Stdn. bei 500° geglüht und abgeschreckt	28,8	30,1	32,9	38,0	41,4	44,0	46,9	49,4	51,8	54,4	55,0	57,8
72 Stdn. bei 400° geglüht und abgeschreckt	31,9	34,7	38,6	45,2	50,7	54,7	55,6	58,7	61,4	66,8	65,4	67,7

<sup>1)</sup> Nur ein Härtewert.

in Fig. 2 wiedergegebene Löslichkeitskurve gefunden wurde<sup>1)</sup>, auszuführen. Diese Legierungen waren durch 20stündiges Glühen bei 750° homogenisiert und darauf auf 700° bzw. 650°, 600°, 500° und 400° abgekühlt und abgeschreckt. Außerdem wurde zur Kontrolle die Härte von Legierungen gemessen, die durch direktes Glühen bei 700, 600, 500 und 400° in den Gleichgewichtszustand gebracht waren (Wärmebehandlung vgl. Tabelle 1).

Die Brinellhärte wurde mit einer 5 mm Kugel bei einem Druck von 62,5 kg und einer Belastungsdauer von 30 Sekunden gemessen<sup>2)</sup>. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Härtezahlen sind das Mittel aus zwei Bestimmungen<sup>3)</sup>.

Aus Fig. 3 geht hervor, daß die Härte-Konzentrationskurven der von 750° auf die betreffende Abschrecktemperatur abgekühlten Legierungen eine sehr starke Richtungsänderung aufweisen. Die den Knickpunkten entsprechende Zusammensetzung verschiebt sich mit fallender Abschrecktemperatur deutlich zu kupferärmeren Konzentrationen und beträgt bei 700 bzw. 650°, 600 und 500° etwa 6,6 bzw. 5,8%, 4,8 und 3,7% Cu. Dem mit geringerer Neigung zur Konzentrationsachse verlaufenden Teil der Härtekurve von 750° liegen Härtebestimmungen von nur 2 Legierungen zugrunde, doch dürfte auch hier der Knickpunkt eindeutig festliegen (etwa 8,4% Cu). Die relativ hohe Härte der von 750 auf 400° erkalteten und besonders der bei 400° (nach vorherigem Abschrecken bei hohen Temperaturen) angelassenen Legierungen mit mehr als 2% Cu deutet auf eine thermische Härtung (Vergütung) dieser Legierungen hin. Die Sättigungskonzentration bei 400° wird nach den beiden Kurven mit etwa 2% Cu anzunehmen sein. Vergleicht man die Konzentrationen der Knickpunkte auf den Härtekurven mit den durch mikroskopische Untersuchung derselben Probestücke bestimmten Sättigungskonzentrationen der silberreichen Mischkristalle, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Die größte Abweichung beträgt, wie aus Fig. 5 hervorgeht, höchstens 0,5% Cu (bei 700°).

<sup>1)</sup> M. HANSEN, l. c.

<sup>2)</sup> Dem Institut ist von der Firma Losenhausenwerk, Düsseldorf, freundlicherweise eine 3000 kg-Kugeldruckprüfmaschine mit einem  $\frac{1}{10}$ -Laufgewicht zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Frl. I. GABRICH, Metallographin, und Herrn E. CZEDIWODA ausgeführt.

<sup>3)</sup> Nur in wenigen Fällen war der Unterschied der beiden Härtewerte größer als 0,5 kg/mm<sup>2</sup>.



In Fig. 4 sind die Härtekurven der Legierungen wiedergegeben, die längere Zeit bei der Abschrecktemperatur geglüht wurden<sup>1)</sup>. Diese Kurven zeigen gegenüber den in Fig. 3 dargestellten eine be-

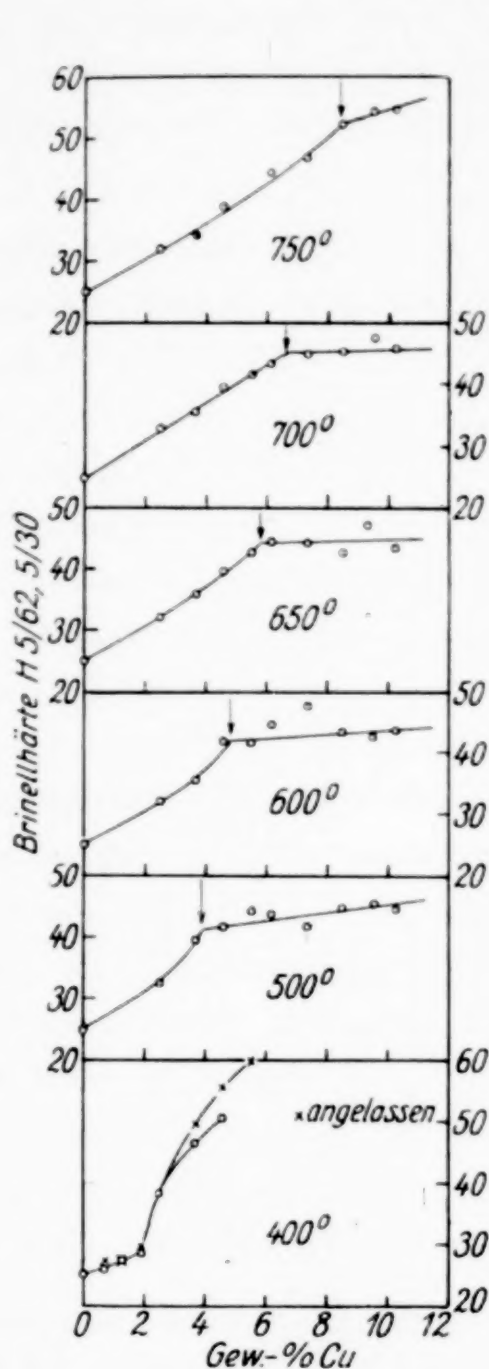


Fig. 3. Härte von Kupfer-Silberlegierungen nach 20 stündigem Glühen bei  $750 \pm 5^\circ$  und nachfolgendem Abkühlen auf die angegebene Abschrecktemperatur. (Wärmebehandlung vgl. Tabelle 1.)

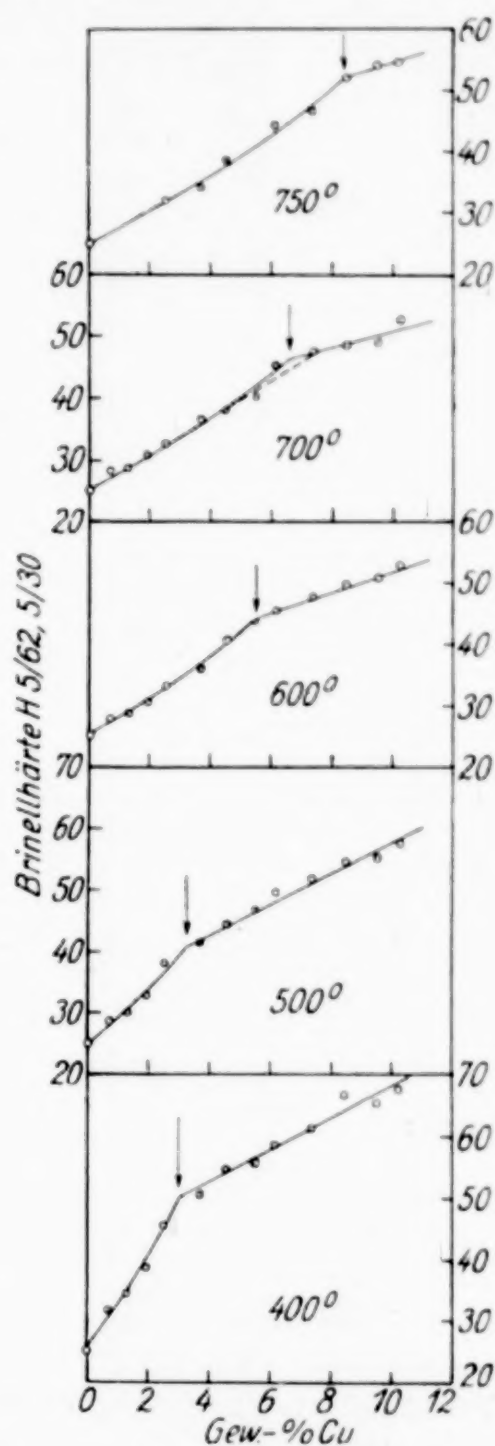


Fig. 4. Härte von Kupfer-Silberlegierungen nach dem Glühen bei den angegebenen Temperaturen (Wärmebehandlung vgl. Tabelle 1.)

deutend schwächere Richtungsänderung, da der den heterogenen Legierungen entsprechende Kurventeil stärker gegen die Konzentrationsachse geneigt ist. An die Genauigkeit der Härtemessungen werden hier also größere Anforderungen gestellt. Die Knickpunkte sind

<sup>1)</sup> Die für die Abschrecktemperatur  $750^\circ$  geltende Härtekurve ist in den Figg. 3 und 4 die gleiche.

jedoch auch in diesem Falle sicher zu ermitteln<sup>1)</sup>, zumal die Härte-  
werte der heterogenen Legierungen weniger streuen als bei den

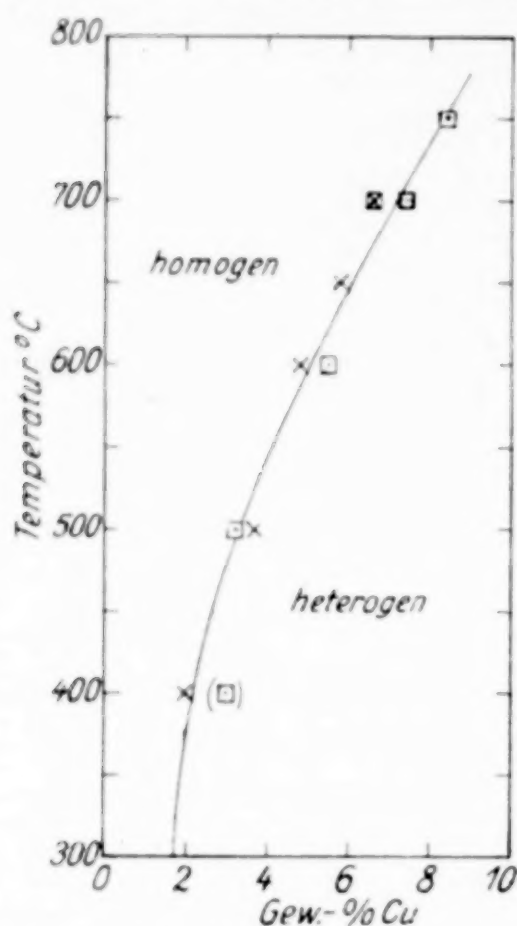


Fig. 5. Die Konzentrationen der Knickpunkte auf den Härte-Konzentrationskurven im Vergleich zu der mikroskopisch bestimmten Löslichkeitskurve.

Zeichen- x Knickpunkte aus Fig. 3.  
erklärung: □ „ „ „ 4.

Kurven der Fig. 3. Die Zusammensetzungen der Knickpunkte sind bei 700°, 600°, 500° und 400° 6,6—7,4 %<sup>1)</sup> bzw. 5,5, 3,2 und etwa 3%. Die Übereinstimmung mit den mikroskopisch bestimmten Sättigungskonzentrationen ist mit Ausnahme des für 400° geltenden Wertes wiederum gut (vgl. Fig. 5).

Vergleicht man die Härte-  
werte der Figg. 3 und 4, so zeigt sich, 1. daß die Härten der bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckten homogenen Legierungen — wie zu erwarten — praktisch gleich sind<sup>2)</sup>; 2. daß die Härten der bei gleichen Temperaturen abgeschreckten heterogenen Legierungen in Fig. 3 durchweg kleiner sind als in Fig. 4. Die Ursache der Härteunterschiede der heterogenen Legierungen ist in der verschiedenen Gefügebildung dieser Legierungen infolge der verschiedenen

Wärmebehandlung zu erblicken. Während der kupferreiche Mischkristall in den Legierungen, die nach dem Glühen bei 750° auf eine Temperatur

<sup>1)</sup> Bei der für 700° geltenden Kurve ist die Bestimmung des Knickpunktes, wie angedeutet, mit einiger Unsicherheit behaftet; der Unterschied in der Zusammensetzung beträgt etwa 0,8% Cu.

<sup>2)</sup> Ausgenommen sind die Härten der bei 500° (48 Stunden) und 400° (72 Stunden) geglühten Legierungen der Fig. 4, die sich wegen nicht ausreichender Glühdauer noch nicht im Gleichgewicht befinden. Wie aus Fig. 8 hervorgeht, wird die Härte der Legierungen im Anlieferungszustand (—○—) durch Glühen bei 600°, 700° und 750° um praktisch gleichviel erniedrigt; diese Legierungen befinden sich also im Gleichgewicht. Die Härten der bei 500° geglühten homogenen Legierungen liegen zwar auch unterhalb der Härtekurve der angelieferten Proben, die Härte des Gleichgewichtszustandes ist jedoch noch nicht ganz erreicht. Die bei 400° geglühten Legierungen erfahren im Bereich von 2—6% Cu sogar eine Härtesteigerung gegenüber dem Anlieferungszustand, ein Beweis für eine Vergütung dieser Legierungen. Dem Knickpunkt der 400°-Kurve kommt daher keine Bedeutung zu. Ebenfalls ohne Bedeutung ist der Knickpunkt auf der Härtekurve der angelieferten Legierungen; die Legierungen zeigten mehr oder weniger starke Inhomogenität, die noch von der Gußstruktur herrührt.



innerhalb des heterogenen Gebietes abgekühlt worden sind, als feinkörnige Ausscheidung (teils in lamellarer Form) innerhalb der silber-

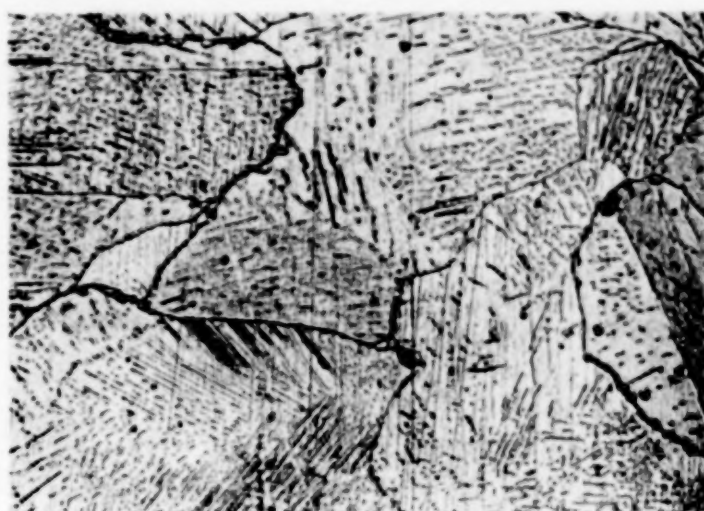


Fig. 6.

Cu-Ag-Legierung mit 7,38% Cu 20 Stdn. bei  $750 \pm 5^\circ$  geätzt, auf  $700^\circ$  abgekühlt, 2 Stdn. konstant gehalten und abgeschreckt.  $v = 200$ .

reichen Mischkristalle vorliegt (Fig. 6); ist er in den Legierungen, die längere Zeit bei der Abschrecktemperatur geätzt wurden, in Form



Fig. 7.

Cu-Ag-Legierung mit 9,55% Cu. 25 Stdn. bei  $750 \pm 2^\circ$  geätzt und abgeschreckt.  $v = 200$ .

größerer Kristalle an den Grenzen der silberreichen Mischkristallkörner eingelagert (Fig. 7<sup>1</sup>). Ein der Fig. 6 entsprechendes Gefüge einer

<sup>1</sup>) Legierungen, die auch bei  $750^\circ$  innerhalb des heterogenen Gebietes liegen und nach dem Glühen bei dieser Temperatur auf eine tiefere Temperatur abgekühlt wurden, enthalten den kupferreichen Mischkristall sowohl in Form größerer Kristalle an den Korngrenzen wie als feinkörnige Ausscheidung im Innern der Kristalle.

Legierung zeichnet sich durch eine geringere Härte aus, als ein der Fig. 7 entsprechendes, obgleich sich die Legierung in beiden Fällen im (physikalisch-chemischen) Gleichgewicht befindet. Für die

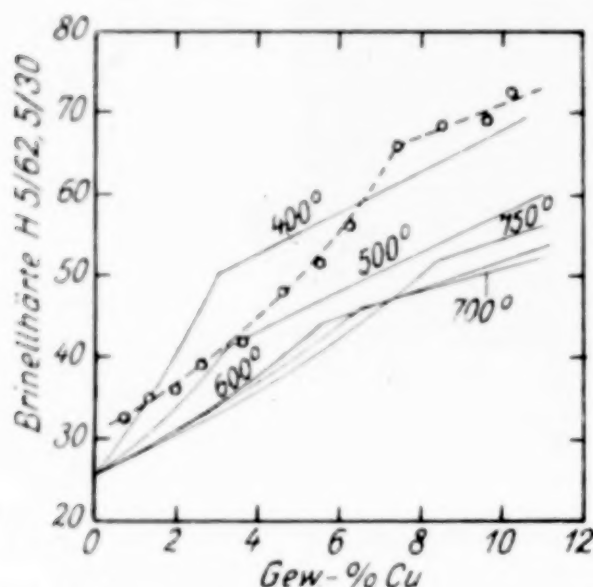


Fig. 8. Die Härte der bei 400—750° geglühten Legierungen gegenüber der Härte des Anlieferungszustandes.

Bestimmung der Knickpunkte der Härtekurven sollte sich die Wärmebehandlung, die zu dem in Fig. 6 wiedergegebenen Gefüge führt, als günstiger erweisen, da sie eine geringere Härte der heterogenen Legierungen und damit eine größere Richtungsänderung der Kurven zur Folge hat. Dieser Vorteil wird jedoch im vorliegenden Falle durch die größere Streuung der Härtewerte in Fig. 3 gegenüber Fig. 4 zu nichte gemacht.

Zusammenfassend ist über die vorliegende Untersuchung zu sagen, daß die Härtebestimmung hinreichend lange geglühter und abgeschreckter Legierungen zu einer Löslichkeitskurve führt, die an Genauigkeit einer mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen abgeschreckter Legierungen bestimmten Löslichkeitskurve gleichkommt. Beide Verfahren entsprechen einander ja vollkommen. Die Sicherheit der auf mikroskopischem Wege gewonnenen Kurve wird jedoch nicht ganz erreicht. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, ob das Verfahren auch bei anderen Systemen (mit intermediären Kristallarten) herangezogen werden kann. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß die absolute Härte der Kristallart, als die die Zusatzkomponente vorliegt, maßgebend für die Richtungsänderung der Härtekonzentrationskurven und damit für die Sicherheit der Bestimmung des Knickpunktes sein wird. Bei den Kupfer-Silberlegierungen liegen die Verhältnisse besonders günstig, da nach den Messungen von KURNAKOW und seinen Mitarbeitern die Härte des kupferreichen Mischkristalls nur wenig größer als die des silberreichen Mischkristalls ist.

**Berlin-Dahlem,** Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1929.



## Magnetisch-analytische Untersuchungen über Kobaltoxyd als Katalysator der Kohlenoxydverbrennung bei Zimmertemperatur.

Von F. MERCK und E. WEDEKIND.

Mit 8 Figuren im Text.

Die magnetische Untersuchungsmethode hat sich zur Kennzeichnung zahlreicher Eisenoxydhydrate<sup>1)</sup> bewährt, vor allen Dingen kann oft ein wertvoller Beitrag zu der schwierigen Frage geliefert werden, ob chemisch definierte Verbindungen oder ob andere Oxyd-Wasser-Systeme vorliegen. Hier eröffnet sich ein ziemlich weites Arbeitsfeld, in dem zunächst die Oxyhydrate und Oxyde der dem Eisen nahestehenden ferro- bzw. stark paramagnetischen Metalle<sup>2)</sup> zu untersuchen sind. Da der Übergang in neue chemische Verbindungen fast immer mit einer Änderung der Suszeptibilität verbunden ist, erschien es aussichtsvoll, die von R. WILLSTÄTTER in seinem Faradayvortrag (vgl. „Naturwissenschaften“ 1927, S. 588) über die bisherigen Ergebnisse der Enzymforschung angedeuteten Vorstellungen über die Natur der Zwei- und Mehrstoffkatalysatoren durch Vergleich der Suszeptibilitäten der Einzelstoffe mit denjenigen der katalytisch erprobten Mischungen zu prüfen. Besonders reizvoll erschien es, den Gedanken, „Gemische können die Natur neuer chemischer Verbindungen annehmen“, auf einem von den katalytischen Eigenschaften unabhängigen experimentellen Wege in bezug auf Gültigkeit bzw. Umfang zu untersuchen.

Zwei katalytisch wenig wirksame Stoffe vermögen nämlich häufig durch innige Vermischung einander stark zu aktivieren, ohne anscheinend hierbei isolierbare, stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen zu bilden, denen man diese katalytische Wirksamkeit zuschreiben könnte. Allerdings erfolgt solche Vermischung in feuchtem, also jedenfalls oberflächlich reaktionsfähigem Zustande.

<sup>1)</sup> E. WEDEKIND u. W. ALBRECHT, Ber. 60 (1927), 2239; 59 (1926), 1726; P. HAUSKNECHT, Dissertation, Straßburg 1913; W. H. ALBRECHT, Ber. 62 (1929), 1475.

<sup>2)</sup> Vgl. E. WEDEKIND, Magnetochemie. Gebr. Borntraeger, Berlin 1911.

Die wichtigsten anorganischen Kontaktstoffe gehören den Klassen der Metall- und Oxydkatalysatoren an. Über Mischkatalysatoren dieser Klassen liegt reichhaltiges Erfahrungsmaterial bei der I. G. Farbenindustrie<sup>1)</sup> vor, ist aber wenig zugänglich. Wir wählten als Ausgangspunkt unserer Untersuchungen eine Gruppe von Kontaktstoffen, die auch von R. WILLSTÄTTER (l. c.) angeführt waren und bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlensäure umzusetzen vermögen. Es sind dies Oxyde, die in systematischen Versuchen von BRAY, LAMB und FRAZER<sup>2)</sup> als wirksam befunden wurden und in geeigneter Kombination als Hopkalit für Gasmasken Verwendung finden. Unter diesen Oxyden befanden sich die paramagnetischen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$ , die wegen ihrer Zugehörigkeit zu der eingangs erwähnten Gruppe besonders von Interesse waren. BRAY, LAMB und FRAZER hatten Kobaltoxyd auch für sich schon als wirksamen, wenn auch schlechten Katalysator dargestellt, dasselbe ist dann ALMQUIST und BRAY<sup>3)</sup> beim  $\text{MnO}_2$  gelungen. Sehr wesentlich für die Aktivität der Stoffe ist nach diesen Arbeiten die Trockenheit der Gase; Wasserdampf vergiftete den Kontakt bald, dieser wurde dabei stark reduktiv angegriffen, vermochte sich aber unter Umständen im trockenen Gasgemisch wieder zu erholen. Die Giftwirkung der Neutralsalze ist gering. Wir haben nun zunächst das Kobaltoxyd genauer untersucht und das Mangandioxyd sowie Mischungen beider in Aussicht genommen.

#### Versuchsteil.

Bereitung der Kobaltoxyde und Analyse. Da es ziemlich aussichtslos ist, die Bereitung so auszuführen, daß genau reproduzierbare katalytische Effekte erzielt werden, ist es nötig, für Vergleiche vom selben Präparat auszugehen; denn es spielt neben dem Gehalt an Fremdstoffen und der Dispersität noch die Art der Kristallisation eine Rolle (Bildung aktiver Stellen nach TAYLOR; unvollkommene Kristallisation oder Umwandlung sind meist Eigenschaften eines guten Katalysators). Die Wirksamkeit ist zudem veränderlich durch Altern in irgendeinem Stadium der Darstellung.

<sup>1)</sup> Vgl. A. MITTASCH, Ber. 59 I (1926), 13; W. FRANKENBURGER, Z. angew. Chemie 41 (1928), 531, 561.

<sup>2)</sup> W. C. BRAY, A. B. LAMB u. I. C. W. FRAZER, Journ. of Ind. and Eng. Chem. 12 (1920), 213.

<sup>3)</sup> I. A. ALMQUIST u. W. C. BRAY, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 2305.



Präparat  $A_{1,2}$ : Es wurden je 6 g Kobaltsulfat gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> Brom versetzt, dann Kalilauge im Überschuß aus einem Tropftrichter eingerührt. Ein Teil ( $A_1$ ) wurde ganz in der Kälte behandelt, der Rest ( $A_2$ ) einmal aufgekocht. Die Präparate wurden bis zum Kolloidwerden durch Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen, mit Aceton-Äther getrocknet und trockener Sauerstoff durchgesaugt. Es ergaben:  $A_1$  O:Co = 1,49 bzw.  $A_2$ : 1,56 (direkt mit KJ und HCl in Lösung gebracht).

Von BRAY, LAMB und FRAZER war in dem bei 120° getrockneten Kobaltoxyd, das sie zuerst verwandten, mehr Sauerstoff gefunden worden, als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht. Dies spielt aber für die Katalyse wohl keine Rolle; das  $\text{CoO}_2$ , das seiner Zeit von HÜTTNER<sup>1)</sup> durch quantitativ kontrollierte Oxydation mit Hypojodit als Primärprodukt festgestellt wurde, scheint frei nicht beständig zu sein: es gelang ihm nicht, mehr Sauerstoff als dem Verhältnis O:Co = 1,6 entspricht, in den Niederschlag zu bekommen. Immerhin könnte das Dioxyd durch seinen sauren Charakter für das starke Zurückhalten des letzten Alkalis an der Oberfläche mit verantwortlich sein.

Präparat B: 30 g Kobaltsulfat (MERCK, nickelfrei) wurden mit 8 cm<sup>3</sup> Brom in 130 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, unter Umschütteln 40 g KOH in 100 cm<sup>3</sup> Wasser langsam zugetropft und kurz aufgekocht, die Niederschläge in Stöpselzylindern so lange mit heißem Wasser dekantiert, bis sie begannen, kolloid in Lösung zu gehen, auf einem Membranfilter abgesaugt und so oft wieder in Wasser eingerührt, mit viel Wasser auf das Filter dekantiert, filtriert und gewaschen, bis das Waschwasser mit  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  und Phenolphthalein nicht im mindesten mehr reagierte.

Präparat C: Wie B, aber doppelte Ausgangsmenge. Der Niederschlag stand einige Monate unter Wasser, ein Teil wurde für andere Zwecke verwendet. Hier wurde auch das gelöste Oxyd qualitativ geprüft und als elektrolytfrei befunden.

Die Gele B und ein Teil von C wurden bei 110° so weit vortrocknet, daß sie sich im Achatmörser fein pulverisieren ließen. Die weitere Trocknung des pulverisierten Materials erfolgte alsdann in einem U-Rohr im elektrischen Ofen im trockenen Sauerstoffstrom, wobei das Thermometer unmittelbar an der Glaswandung, dort wo sich die Substanz befand, anlag. Da die Präparate nach der Behandlung in der Wärme ungemein hygroskopisch waren, wurde beim Ab-

<sup>1)</sup> E. HÜTTNER, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 81.

füllen folgendermaßen verfahren: ein leicht abgewinkeltes Glasrohr, das den Sauerstoff zuführte, trug am Ende ein kurzes Schlauchstück mit Quetschhahn; nach beendeter Trocknung und Abkühlung wurde der Schliffhahn auf der einen Seite des U-Rohres und der Quetschhahn auf der anderen Seite geschlossen, der Schlauch mit einem Glasstab verstopft und das Ganze in einem hohen Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  aufbewahrt; die Substanz konnte dann direkt durch das Glasrohr und den Schlauch nach Bedarf abgefüllt werden.

Präparat *D*, „Kristallisiertes Kobaltoxyd“: In Anlehnung an PROUST<sup>1)</sup> wurde dieses durch Zersetzen von Kobaltnitrat hergestellt. Um Überhitzung zu vermeiden und Kristallisation zu begünstigen, wurde eine Mischung von Kalium- und Natriumnitrat im Porzellantiegel angesetzt. Dieser befand sich, in Aluminiumgries eingebettet, in einem Eisentiegel, die Einbettungssubstanz war oben mit Asbest abgedeckt. Der Eisentiegel war mit einem Tondreieck in ein Bleibad eingelassen, dessen Temperatur mittels eines Thermoelementes bestimmt wurde. Die Schmelze wurde mit Kobaltnitrat beschickt und mit einem Thermometer gerührt. Bei  $270-280^\circ$  trat noch keine wesentliche Zersetzung ein, bei  $320^\circ$  war sie etwas lebhafter, im ganzen wurde diese Temperatur beibehalten und nur kurze Zeit zum Schluß bis  $350^\circ$  erwärmt. Der Schmelzkuchen wurde in heißem Wasser gelöst, das Oxyd gewaschen und bei  $110^\circ$  getrocknet. Es zeigte metallglänzende Flitter und war nur in starker Salzsäure in der Wärme löslich<sup>2)</sup>.  $\text{O} : \text{Co} = 1,327$ .

Präparat *E*: Wie *B* und *C*; der Niederschlag wurde aber nur einmal bei Beginn der Peptisierung ultrafiltriert. Auszüge mit kochendem Wasser reagierten neutral, der gelöste Niederschlag war frei von  $\text{SO}_4^{''}$  und  $\text{BrO}_3'$  und gab bei der Prüfung auf Br nur noch ganz schwache Opaleszenz mit  $\text{AgNO}_3$ .

Analytisch ist zu bemerken, daß der titrierbare Sauerstoff, wenn nicht anders bemerkt, nach BUNSEN bestimmt wurde (Kölbchen mit seitlichem Tropftrichter für die Salzsäure), das hierbei in Lösung gebrachte Kobalt hingegen auf elektrolytischem Wege. Die Bestimmung des Wassers erfolgte in der Weise, daß die Substanz in ein U-Rohr aus Jenaer Glas eingewogen wurde, welches in einem elektrischen Ofen bis zur Dunkelrotglut erhitzt werden konnte. Während der Erhitzung wurde gut getrockneter Sauerstoff durch-

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chemie V, 216.

<sup>2)</sup> Leider war es auf Grund des damals zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials nicht ganz eisenfrei, Suszeptibilität daher erhöht.



geleitet, der das abgegebene Wasser in einen  $\text{CaCl}_2$ -Apparat überführte, dessen rechtwinklig abgebogenes Zuleitungsröhrchen durch einen kleinen Gummistopfen in das U-Rohr reichte. Die Analysen wurden meist durch Wägung und Analyse des entwässerten Materials kontrolliert.

Magnetische Messungen. Diese erfolgten an der Mikrowage von E. WEDEKIND<sup>1)</sup>. Zwecks bequemer Einfüllung und Messung hygroskopischer Substanzen wurden jetzt Meßröhrchen der nebenstehenden Form (Fig. 1) verwendet. Sie werden, mit dem oberen Rande aufliegend, in ein unten geschlossenes Glasrohr eingehängt, die Substanz durch Schlauch eingefüllt und durch Klopfen sorgfältig in die Capillare befördert. Die Flüssigkeiten zum Eichen und Kalibrieren werden mit Capillarpipette eingeführt. Bei richtigem Abgießen aus dem oberen erweiterten Teil ist das Volumen ebenso gut definiert, wie beim Messen mit der Schublehre. Dann wird das Röhrchen nach Aufsetzen des mit Picein übergeschmolzenen Korkstopfens gewogen und der Rand mit Picein abgedichtet.

Versuche zur Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit am Katalysator. 1. Versuchsreihe mit Präparat B: Die Gasmischung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff befand sich in einem 6 Liter-Gasometer, der CO-Gehalt wurde nach der Methode der technischen Gasanalyse durch Verbrennen am Pd-Kontakt und Absorption des gebildeten  $\text{CO}_2$  bestimmt. Die Mischung wurde durch ein Strömungsmanometer, Absorptionsgefäße mit Kalilauge, Natronkalk,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaCl}_2$  geschickt, es folgte das Katalysatorgefäß, dahinter noch ein U-Rohr mit reinstem und wie für Verbrennungen vorbehandeltem  $\text{CaCl}_2$ ; dann passierten die Gase eine Spiralwaschflasche, die  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, welche mit einer bekannten Menge  $\text{Ba(OH)}_2$  und einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt war, enthielt.

Das Katalysatorgefäß bestand aus zwei Jenaer Glasfritt-Filtertiegeln von 3 cm Durchmesser, die mit den oberen Rändern zusammengeschmolzen sowie mit seitlichem Tubus zum Einfüllen versehen waren. Das Gefäß konnte beiderseits durch Glashähne verschlossen werden. Die Substanz befand sich zu Beginn des Ver-



Fig. 1. Magn. Meßröhrchen bes. für hygroskopische Substanzen. Maßstab 1:2.

<sup>1)</sup> Über deren Handhabung und Genauigkeit s. E. WEDEKIND, Z. angew. Chemie 41 (1928), 771.

suches in einem Wägegläschen, das durch Gummischlauch und Quetschhahn zunächst von Gefäß und Einfülltubus getrennt war; sie wurde nach Verdrängung der Luft aus der Apparatur durch den Schlauch eingefüllt und gleichmäßig auf dem Boden des einen Tiegels verteilt.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde zunächst einfach so bestimmt, daß man sie nach einer Marke des Strömungsmanometers konstant regulierte und während der Luftverdrängung die Ausflußzeit von  $\frac{1}{2}$  Liter aus dem geeichten Gasometer feststellte. Auf dieselbe Marke wurde dann während des Versuches einreguliert und die Zeit bis zur Entfärbung der Barytlösung bestimmt.

2. Versuchsreihe mit Präparat C: Das Präparat befand sich schon zu Beginn des Versuches am Boden des Tiegelgefäßes bei geschlossenen Hähnen. Das Gefäß wurde nach jedem Versuch mit verdünnter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gesäubert, an der Hochvakuumpumpe vollends getrocknet und auf Dichtigkeit geprüft. Der Gasstrom wurde zu Beginn des Versuches durch eine mit Hahn versehene Abzweigung, ohne zum Katalysator zu gelangen, herumgeleitet. Auf der Spiralwaschflasche war ein T-Stück angebracht, durch welches das ausgezogene Abflußrohr des Tropftrichters in die Waschflasche hineinragte. In dem Tropftrichter befand sich eine bestimmte Menge Barytlösung. Der untere Teil der Waschflasche war mit Paraffin ausgegossen, um den von Gasblasen nicht erreichten Raum möglichst klein zu machen, darüber war eine bestimmte Menge Barytlösung geschichtet; die Entfärbungszeit dieser Menge nach Einschalten des Katalysators in den Gasstrom gab einen ersten Anhaltspunkt für seine Wirksamkeit und zeigte über Nacht im geschlossenen Gefäß etwa aus dem Gasgemisch gebildete Kohlensäure an.

Nachdem der Gasstrom konstante Zusammensetzung und Geschwindigkeit angenommen hatte (vgl. unten) und die Vorlage entfärbt war, wurde der Hahn des Tropftrichters geöffnet und gleichzeitig aus einem hinter die Waschflasche geschalteten Vorstoß so viel Wasser abgelassen, daß die Strömung stets konstant blieb. Die Entfärbungszeit gab dann ein reziprokes Maß für die Umsatzgeschwindigkeit.

Der Gasmischer. Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden aus Bomben entnommen. Es wurde eine Anordnung ausprobiert, die es gestattete, Mischungsverhältnis und Strömungsgeschwindigkeit am Strömungsmanometer abzulesen. Das Prinzip ist folgendes: bei



hinreichendem Strömungswiderstand (mit Watte beschickte Capillaren) ist die Strömungsgeschwindigkeit proportional dem anliegenden Druckgefälle. Diese Beziehung wurde für den vorliegenden Fall empirisch abgeleitet; sie soll hier zur kürzeren Darlegung vorausgeschickt werden. Fig. 2 und 3 mögen die Anordnung illustrieren.

Durch den dreifach durchbohrten, mit Paraffin gedichteten Korken eines mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickten Zylinders *A* tauchen zwei *T*-Stücke, jedes mit einem unten geschlossenen Glasrohr, das mit einem seitlichen Austrittsloch versehen ist (um das Gas ungehemmter ausperlen zu lassen) in die Säure ein. In den unbeschickten Teil

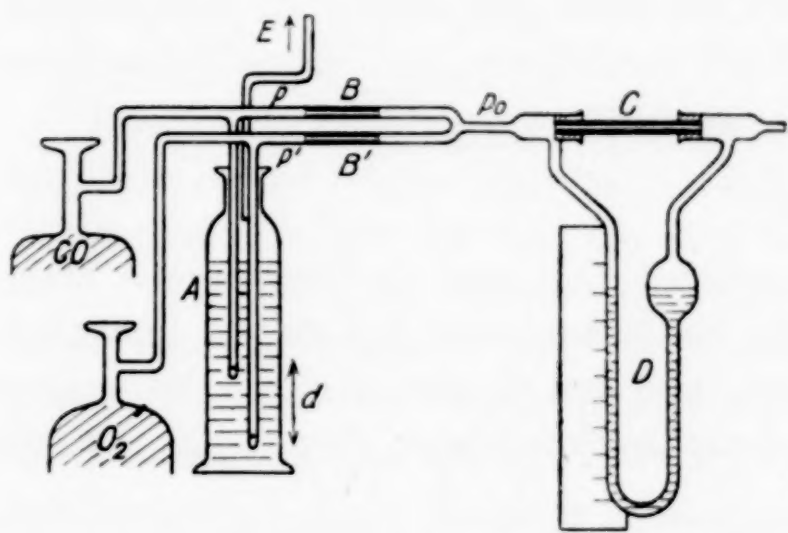


Fig. 2. Vorrichtung zur Erreichung eines Gasstromes von konstanter Zusammensetzung und Geschwindigkeit.

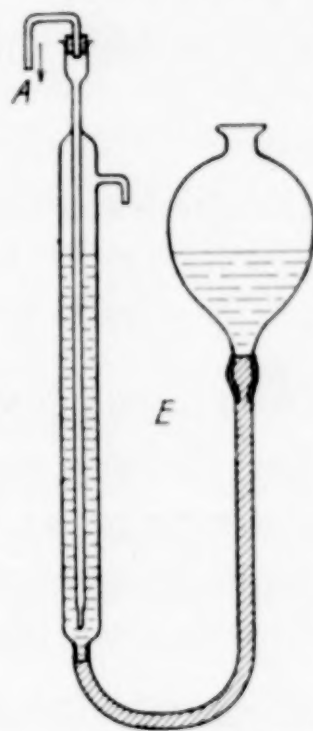


Fig. 3. Druckregulator.

ragt eine Glasverbindung, die zum Druckregulator *E* führt. Die freien Enden der *T*-Stücke sind einerseits mit je einer der Bomben in Verbindung, auf der anderen Seite tragen sie je eine mit Watte beschickte Capillare *B* und *B'*. Hinter den Capillaren vereinigen sich die Gasleitungen und führen zum Strömungsmesser *D* mit der Capillare *C*. Zwei solche Capillaren waren auswechselbar beschickt: die eine für kleinere Geschwindigkeiten mit Watte, die andere mit langfaserigem Asbest. Die Funktion des Druckregulators *E* ergibt sich aus Fig. 3; er war mit Wasser gefüllt, ebenso das Strömungsmanometer. Der Druck wurde mit *E* eingestellt und die Reduzierventile bis zu eben beginnendem Ausperlen des Gases unter der Schwefelsäure geöffnet.

Bei den Versuchen tauchte das an Sauerstoff angeschlossene *T*-Stück tiefer in die Schwefelsäure als das an Kohlensäure angeschlossene. Nennen wir den Gasdruck des  $\text{O}_2$  vor *B'*:  $p'$ , den des

CO vor  $B$ :  $p$ , die konstante Differenz  $p' - p = d$ , den Druck der vereinigten Gase vor  $C$ :  $p_0$  und setzen wir den Druck hinter  $C = 0$ , so gilt:

$$\begin{aligned} p' - p_0 &= b' v' & p - p_0 &= b v \\ p_0 &= c(v + v') = cV \end{aligned}$$

wenn  $b, b', c$  die Prop.-Faktoren für die Capillaren  $B, B', C$  und  $v, v', V$  die Strömungsgeschwindigkeiten von CO, O<sub>2</sub> und der Mischung etwa in cm<sup>3</sup>/min.

Daraus folgt nun

$$v = \frac{b'}{b + b'} V - \frac{d}{b + b'}$$

für die Geschwindigkeiten,

$$\frac{v}{V} = \frac{b'}{b + b'} \left(1 - \frac{d}{b' V}\right) = \frac{b'}{b + b'} \left(1 - \frac{V_0}{V}\right)$$

für den Prozentgehalt an CO.

Zur Eichung wurden zunächst CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> verwendet. Dann hängt der reziproke Wert der Entfärbungszeit des Baryts linear mit der Strömungsgeschwindigkeit, also den Skalenteilen am Manometer zusammen; diese wird mit dem Druckregulator eingestellt. Es gibt ferner eine Geschwindigkeitsschwelle  $V_0 = \frac{d}{b'}$ , unterhalb deren kein CO in den Gasstrom tritt, da der Druck zwischen  $B'$  und  $C$  größer ist als vor  $B$ . Tauchen die  $T$ -Stücke gleichweit ein ( $d = 0$ ), so ist der Prozentgehalt des CO bei allen Geschwindigkeiten konstant; für katalytische Versuche ist aber das Variieren desselben von Wichtigkeit.

Eine Eichung erfolgt nun so, daß man die Entfärbungszeiten des Baryts z. B. bei 17° C und 752 mm Außendruck mißt und aus der verbrauchten Barytmenge die cm<sup>3</sup>/min. CO<sub>2</sub> unter den genannten Verhältnissen bestimmt, in Abhängigkeit von den Marken des Strömungsmanometers. Um die Geschwindigkeit des Gemisches unter diesen Verhältnissen in cm<sup>3</sup>/min. zu bestimmen, verbindet man mit einer wassergefüllten HEMPEL-Pipette unter Zwischenschaltung eines  $T$ -Stückes, dessen freies Ende einen Hahn trägt. Dieser wird zu einer abgestoppten Zeit geschlossen und 100 cm<sup>3</sup> einströmen gelassen, wobei das Niveaugefäß so gesenkt wird, daß die Wasseroberflächen in ihm und der Pipette stets die gleiche Höhe haben und die Geschwindigkeit, ablesbar am Manometer, konstant bleiben muß. Die Zeit wird mit der Stoppuhr bestimmt.



Es ergab sich bei den Versuchen mit dieser Anordnung die oben erwähnte lineare Abhängigkeit der CO-Strömungsgeschwindigkeit von einer bestimmten Schwelle an. Durch Einsetzen eines geringeren Widerstandes in das Manometer konnten größere Strömungsgeschwindigkeiten gemessen werden und die durch Verlängerung der Geraden extrapolierten Werte auch gasanalytisch geprüft werden, wenn auch wegen des geringen Prozentgehaltes an  $\text{CO}_2$  bzw. CO nur ganz grob. Ferner konnte bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten auch CO durch Verbrennen am Pd-Kontakt und Einleiten in Baryt mit  $\text{CO}_2$  verglichen werden. Die Werte für CO und  $\text{CO}_2$  lagen auf derselben Geraden. In dieser Weise wurde die Gasmischvorrichtung ausprobiert. Es werde nun kurz als Beispiel die Einführung eines neuen Capillarenpaares angeführt. Die Eichung dauerte 2—3 Tage.

Durch Beschickung der Capillare  $B'$  mit Watte wird das gewünschte  $V_0$  festgelegt. Man läßt  $B$  unbeschickt und öffnet nur das O-Reduzierventil, bis das Gas aus dem entsprechenden T-Stück eben ausperlt, während in dem anderen die Schwefelsäure noch höher steht; dann verlangsamt man die Strömungsgeschwindigkeit durch Eintropfenlassen von Wasser in eine hintergeschaltete Waschflasche, bis das Gas aus dem anderen T-Stück eben ausperlen will und liest am Manometer ab in Skalenteilen (entsprechend  $V_0$ ). Damit ist der Schnittpunkt der  $v$ ,  $V$ -Geraden mit der  $V$ -Achse gewonnen. Um nun ungefähr die gewünschte Neigung derselben zu erhalten, füllt man die Capillare  $B$  und mißt für  $B$  und  $B'$  die Strömungsgeschwindigkeit an jedem der beiden T-Stücke für sich, also bei um  $d$  verschiedenen Drucken. Diese seien  $v_1$ ,  $v_2$  bzw.  $v_1'$ ,  $v_2'$ , so erhält man

$$\frac{c}{b'} = \frac{V_0}{v_1' - v_2'} - 1$$

entsprechend  $\frac{b}{b'} = \beta$  und die Neigung  $= \frac{1}{1 + \beta}$ ; dies ist gleichzeitig der Grenzwert des Volumenbruchteiles an  $\text{CO}_2$  für hohe Geschwindigkeiten. Man kann nun  $B$  so mit Watte beschicken, daß  $v_1$ ,  $v_2$  etwa den Wert erhalten, der  $\beta$  gemäß

$$\frac{v_{1,2}}{v_{1,2}} = \frac{1 + \frac{c}{b'}}{\beta + \frac{c}{b'}}$$

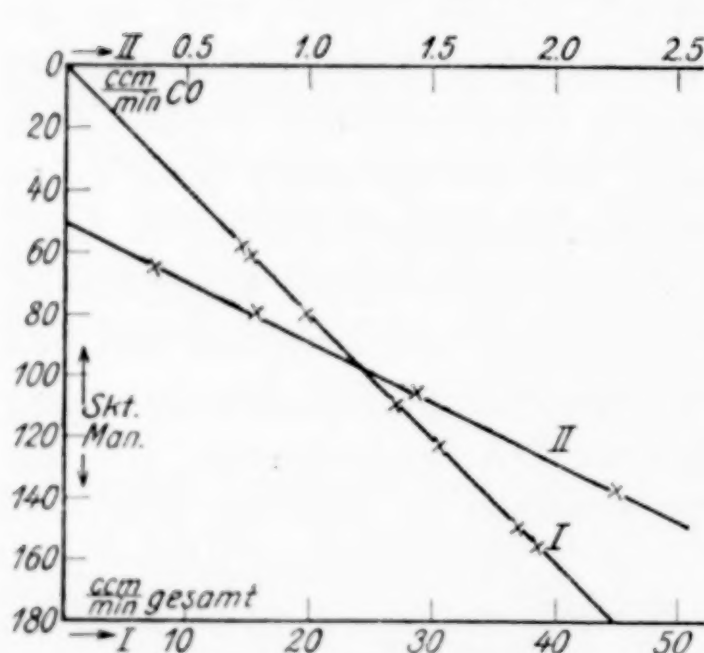
entspricht. Darauf erfolgt die Eichung. Während die absolute Genauigkeit in der Messung der  $\text{CO}_2$ -Menge durch die Entfärbungszeit

von Baryt wegen der Entfärbungsdauer selbst keine sehr große sein kann (einige Prozent), ist die relative, auf die es für unsere Zwecke wesentlich ankommt, weit besser. Gasanalytische Eichbestimmung des Gehaltes ist daher überflüssig, zumal sie bei 1–5% ebenfalls sehr ungenau ist. Es möge zur Illustration ein Beispiel folgen (Tabelle 1, Fig. 4).

Tabelle 1.

Barometer 752 mm, Temp. 17° C, Baryt 0,0719-n.,  $1 \text{ cm}^3 = 1,58 \text{ g CO}_2 = 0,86 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ .

Manometer	Zeit in Min.	Barytmenge in $\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min. CO}_2$
65	35	15	0,36
80	$16\frac{1}{2}$	15	0,782
105	9	15	1,43
137	$11\frac{1}{2}$	30	2,245



Strömungsgeschwindigkeit von  $100 \text{ cm}^3$  des Gemisches.

Manometer	Stoppzeit	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
58	6' 55''	14,5
61	6' 36''	15,2
80	5' 06''	19,6
109	3' 42''	27,0
122	3' 16''	30,6
149	2' 42''	37,0
155	2' 36''	38,5

Fig. 4. Diagramm zu Tabelle 1 als Beispiel für ein Kapillarenpaar des Gasmischers. Lineare Abhängigkeit des CO-Stromes (II) von der Strömungsgeschwindigkeit (I). Schwelle:  $V_0$  bei 50 Skt. ( $12,5 \text{ ccm}/\text{min.}$ )

Reduktionsversuch mit Kohlenoxyd. Die Präparate A wurden im trockenen Sauerstoffstrom bis  $200^\circ$  langsam erwärmt und im Exsiccator verwahrt. Analyse von  $A_1::\text{O Co} = 1,431$ ; Analyse von  $A_2$ :

$\text{O} : \text{Co} = 1,266^1$ ). Der niedere Gehalt an titrierbarem Sauerstoff, besonders bei  $A_2$ , ist auffällig. Diese Präparate wurden im Katalysatorgefäß mit reinem CO (nach TREADWELL) wie folgt behandelt: in die Waschgefäße wurde noch eine Spiralwaschflasche mit gasanalytischer Pyrogallollösung eingeschaltet. Diese Gefäße waren durch ein T-Stück mit einer Stickstoffbombe einerseits, dem CO-Gasometer andererseits verbunden; an dem Katalysatorgefäß

<sup>1</sup>) Diese Präparate (s. o.) waren nicht elektrolytfrei gewaschen (Gehalt an KBr 6,7%), dafür hatten sie den Vorzug, relativ frisch zu sein.



war in geeigneter Weise das Bunsenkölbchen mit Schliffstück befestigt, dessen seitlicher Tropftrichter durch ein *T*-Stück mit der übrigen Leitung zusammenhing (alle Schläuche waren mit Draht angezogen). Alle Gefäße wurden mit trockenem  $N_2$  gefüllt, die Substanz 40 Minuten mit Stickstoff, dann längere Zeit mit CO und schließlich wieder mit  $N_2$  behandelt, in den mit  $N_2$  gefüllten Bunsenkolben übergeführt, dieser unter weiterem Durchleiten mit der KJ-Lösung verbunden und der Hahn des Tropftrichters geschlossen. Bei  $A_1$  wurde zudem noch eine Probe in ein Röhrchen zur magnetischen Messung abgefüllt, dieses abgeschmolzen und nachher mit Mangansulfatlösung geeicht.

$A_1$  ergab bei der Analyse auf Kobalt und Sauerstoff vor der Behandlung  $O : Co = 1,431$ , nachher 1,436 und nachdem es nach der Behandlung längere Zeit an der Luft gelegen hatte, 1,431;  $O : Co$  war also innerhalb der Fehlergrenzen ziemlich konstant geblieben. Die Suszeptibilität  $\chi \cdot 10^6$  war mit der Zeit gewachsen von 4,99 auf 5,56 nach der Behandlung mit CO und schließlich auf 6,08.

$A_2$  aber nahm Sauerstoff in titrierbarer Form auf.  $O : Co$  betrug nach der Behandlung 1,455, während  $O : Co$  bei demselben Präparat, als es einige Tage ohne Behandlung an der Luft gelegen hatte, nur auf 1,296 gestiegen war. Das legte die Vermutung nahe, daß nicht-titrierbarer Sauerstoff in aktiver Form vorhanden war, der vielleicht unter Sprengung der Molekülbindung einerseits mit CO, andererseits mit dem Oxyd reagiert hatte. Bei den elektrolytfrei gewaschenen Präparaten traten leider Oxyde mit so wenig titrierbarem Sauerstoff nicht mehr auf, und zwar war, wie sich auch in den folgenden Versuchen zeigen wird, *C* mehr gealtert als *B*.

Ergebnis der Versuche mit Präparat *B* und *C*. Die Präparate wurden im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom bei bestimmten Temperaturen behandelt, analysiert, die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  gemessen und die katalytische Wirksamkeit gegenüber Kohlenoxyd-Sauerstoff geprüft; meist wurden sie dann nach der Behandlung mit CO und  $O_2$  nochmals analysiert und magnetisch gemessen. Von Präparat *C* wurden außerdem von Herrn Dr. ALBRECHT lebenswürdigerweise im BRAGG'schen Institut in Manchester Röntgenaufnahmen gemacht. Die Ergebnisse seien hier kurz in Tabellenform und Diagrammen (bei letzteren vgl. S. 60 ff.) beigelegt.

Tabelle 2.  
Präparat B.

Lfd. Nr.	1 Trocknungstemp. im O-Strom	2 O : Co titr.	3 H <sub>2</sub> O : Co	4 $\frac{1}{2}$ Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Co	5 Rest %	6 H <sub>2</sub> O + Rest	7 $\chi \cdot 10^6$
1	195° Paraffinbad . . . .	—	0,487	—	—	—	—
2	200° elektr. Ofen . . . .	1,49 (Bunsen) 1,51 (direkt)	0,464	1,0	2,1	11,0	8,1
3	235° elektr. Ofen . . . .	1,471	0,328	0,83	2,25	8,8	15,9
3a	Nach Behdlg. m. CO u. O <sub>2</sub>	1,284	—	—	—	—	16,4
4	240° (Trockenschr.-Luft) .	1,38 (dir.)	—	0,28	—	7,6	—
4a	Nach Behandlung . . . .	1,356	—	0,14	—	7,8	29,0
5	270° (O-Strom) . . . . .	1,391	0,14	0,35	0,0	3,00	31,5
6	285° . . . . .	1,342	0,08	0,05	2,8	4,5	40,8 (1 A) 43,0 (0,5 A)
7	325°, kurze Zeit langsam aufgeheizt . . . . .	1,347	0,05	0,08	2,45	3,6	33,2
8	325°, 2 Stdn. . . . .	1,376	—	0,26	—	2,8	33,03
9	Bei Dunkelrotglut ent- wässert	1,161 1,166 1,21	— — —	— — —	— — —	6,4 6,2 5,2	— 33,6 —

Präparat C.

1	170° . . . . .	1,486	0,53	0,92	0,7	11,0	4,19
2	Dass. im Tensimeter bis 190° behandelt	1,445 (analyt.) 1,476 (tensim.)	0,37 (tensim.) —	0,67 —	1,4 —	— —	10,92 —
3	185°, 3 h., 2 mm Druck. .	1,471	(0,57)	0,83	—	11,1	5,43
3a	Nach Behdlg. m. CO u. O <sub>2</sub>	1,464	—	0,78	—	10,7	5,34
4	210°, 6 h. . . . .	1,491	0,505	0,95	0,0	9,9	4,65
4a	Nach Behandlung . . . .	1,475	—	0,85	—	10,8	4,99
5	230—35°, 3 h. . . . .	1,482	0,501	0,89	0,5	10,3	8,02
5a	Nach Behandlung . . . .	1,462	—	0,77	—	10,3	7,73
6	260°, 5 h. . . . .	1,401	(0,21)	0,41	—	4,5	24,1
6a	Nach Behandlung . . . .	1,391	—	0,35	—	6,8	20,3
7	265—270°, kurze Zeit bis 290° . . . . .	1,396	(0,22)	0,38	—	4,6	25,4
7a	Nach Behandlung . . . .	1,378	—	0,27	—	5,75	33,0
8	280—285° . . . . .	1,350	0,0	0,10	0,0	0,0	31,8
8a	Nach Behandlung . . . .	1,325	—	—	—	3,3	30,7
9	Siehe unten <sup>1)</sup> . . . . .	1,354	(0,05)	0,12	—	1,0	34,35

<sup>1)</sup> Zu 9: 263° 5 h.  $\chi \cdot 10^6 = 29-30$   
 272° 5 h.  $\chi \cdot 10^6 = 31-32$   
 272° 5 h.  $\chi \cdot 10^6 = 32$

281° 2 h.  $\chi \cdot 10^6 = 32$   
 280—290° 6 h.  $\chi \cdot 10^6 = 34-35$



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	1 Trocknungstemp. im O-Strom	2 O : Co titr.	3 H <sub>2</sub> O : Co	4 $\frac{1}{2}$ Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Co	5 Rest %	6 H <sub>2</sub> O + Rest	7 % · 10 <sup>6</sup>
9a	Nach Behandlung . . . .	1,332	—	0,00	—	3,7	—
10	285°, dann 4 h. 220—230° .	1,350	—	0,10	—	1,5	32,4
	5 h. 165° . . . .	—	—	—	—	—	31,3
	14 h. 160° . . . .	1,348	—	0,09	—	1,3	31,8
10a	Nach Behandlung . . . .	1,328	—	—	—	0,4	31,4
C'	Ein acetonetrocknetes Präp., 2 Jahre alt. .	1,471	0,83	0,83	3,0	17,9	7,95

Spalte 4 ist so berechnet, daß der titrierte Sauerstoff auf Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verteilt wurde. Präparat C<sub>1</sub> wurde im Institut von Professor HÜTTIG in Prag unter tensimetrischer Kontrolle bis 190° so weitgehend wie möglich entwässert<sup>1)</sup>. Interessant ist der Vergleich des Sauerstoffverlustes von dem so gewonnenen Präparat C<sub>2</sub>, der einmal tensimetrisch und dann analytisch bestimmt wurde. Er zeigt, daß 0,031 Äquivalente nichttitrierbaren Sauerstoffs, der also nur gelockert wurde, beim Präparat verblieben sind.

#### Katalytische Wirksamkeit.

##### Präparat B.

0,20 g B<sub>2</sub> wurden mit 47%igem CO (Rest Sauerstoff) bei einer Strömungsgeschwindigkeit ( $V = 40 \text{ cm}^3/\text{min.}$ ) und mit 16,8%igem CO ( $V = 180 \text{ cm}^3/\text{min.}$ ) behandelt und n/5-Baryt nicht einmal getrübt (auch gasanalytisch  $< 0,1\%$  CO<sub>2</sub>).

0,25 g B<sub>3</sub> mit 15,2% CO,  $V = 74$  und nachher  $V = 155$  behandelt; beim Einschütten des Katalysators in den Gasstrom pyrophores Aufglühen einzelner weniger Partikeln. Barytprobe: etwa 8% Umsatz, Absinken auf weniger als 1,5%.

0,29 g B<sub>4</sub>: 16,8%,  $V = 40$ ; pyrophores Aufglühen eines größeren Teiles der Substanz; nach etwa 5—10 Minuten Durchleiten zeigt Barytprobe noch etwa quantitativen Umsatz an, dann aber Abfall auf etwa 5% (gasanalytisch).

B<sub>3</sub> und B<sub>4</sub> hatten sich also durch zu große lokale Erwärmung alsbald inaktiviert.

0,204 g B<sub>5</sub>: 12,2% CO,  $V = 40$ , kein Erglühen, erst 10%, dann 8% und schließlich nach 2 Stunden Stehen im Gasgemisch 2% Um-

<sup>1)</sup> Die Messungen wurden durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. EISENSCHIMMEL von Herrn KASSLER ausgeführt, dem wir an dieser Stelle nochmals danken möchten.

satz. Längere Lebensdauer bei verminderter Aktivität; geringere lokale Erwärmung, langsamere Entwertung.

Somit wurde bei zunehmender Entwässerung eines zunächst wohl noch vorliegenden Oxydhydrates, das selbst inaktiv war, Steigerung der Aktivität und schließlich wieder Abfall derselben beobachtet.

#### Präparat C.

In Tabelle 3 (S. 63) über katalytische Wirksamkeit wurden Spalte I und II am Strömungsmanometer und den Eichkurven für die betreffenden Capillaren abgelesen. Daraus ergibt sich IV durch Division. V ist die Zeit bis zur Entfärbung der Barytlösung bzw. bis zur Abstellung des Versuches. VIII gibt an, ob die Barytmenge sich zu Anfang in der Spiralwaschflasche befand (Vorlage), oder zu einem bestimmten Zeitpunkte aus dem Tropftrichter zugegeben wurde (—). Im ersteren Falle ist die Zeit vom Durchleiten des bereits stationären Gasstromes durch das Katalysatorgefäß an gerechnet. VI berechnet sich aus der vorgelegten Barytmenge und der Zeit. X aus VI, der Menge des Katalysators (I) und seinem Prozentgehalt an Kobalt. XI enthält die insgesamt umgesetzten Äquivalente CO pro Atom Kobalt, berechnet aus X, multipliziert mit den entsprechenden Einwirkungszeiten nach Maßgabe von IX. Der Katalysator wurde über Nacht in seinem Gefäß von 95 cm<sup>3</sup> Inhalt mit dem letzten Reaktionsgemisch verwahrt. Bei der Mindestgrenze von XI wurde die dabei weiter vor sich gehende Reaktion nur so weit berücksichtigt, wie sie durch Angaben über die Entfärbung in der „Vorlage“ gemessen war, bei der Höchstgrenze wurden auch die nichtentfärbten Barytlösungen als entfärbt eingesetzt. In der ersten Spalte von X kann nun dieser Umsatz mit der analytisch festgestellten Reduktion im Katalysator verglichen werden. In Spalte VII ist als Katalysenkonstante der Quotient von VI/IV angesetzt, also angenommen, daß die Umsatzgeschwindigkeit dem Partialdruck des CO proportional sei, wie es BONE und ANDREW<sup>1)</sup> für NiO fanden. Das scheint auch hier einigermaßen zuzutreffen, doch ist der Katalysator nicht konstant genug, um hierüber nach unserer Methode etwas Näheres aussagen zu können.

Die Anpassung der Fragestellung an die jeweils gewonnenen Ergebnisse brachte es mit sich, daß die Tabellen in ihrer jetzt vorliegenden Form lückenhaft erscheinen. So war bei Präparat C<sub>4</sub> zunächst die Aktivität überschätzt, bei Präparat C<sub>5</sub> die Geschwindigkeit des Ab-

<sup>1)</sup> W. A. BONE u. G. W. ANDREW, Proc. Roy. Soc. 110 A (1916), 16.



I Menge d. Katal. in g	II Ström.- Geschw. in cm <sup>3</sup> /Min.	III CO in cm <sup>3</sup> /Min.	IV CO in %	V Ein- wirk.- Dauer in Min.	VI CO <sub>2</sub> in cm <sup>3</sup> /Min.	VII K · 10 <sup>3</sup>	VIII s. u.	IX Bemerkungen	X		XI Äquivalente durch Redukt.	XII umgesetzte insgesamt
									Pro Atom	Mol CO <sub>2</sub> Std.		
3 0,33	21,6 21,6	0,93 0,93	4,3 4,3	etwa 20 90	0,031 0,000	7,2	Vorlage —	Baryt stark aufgehellt Dass. nicht entfärbt	0,022	0,007	0,007	0,007
4 0,30	22,3 19,5	0,46 0,30	2,1 1,55	135 60	≤ 0,06 ≤ 0,01	—	—	Nicht entfärbt	≤ 0,046	0,016	—	—
5 0,237	21,8 21,8 21,8 21,8	0,43 0,43 0,43 0,43	1,98 1,98 1,98 1,98	30 180 30 135	0,0281 ≤ 0,07 0,015 < 0,012	14,3 — 7,6 —	Vorlage — Vorlage —	Nicht entfärbt Schon in 15 Min. aufgehellt Nur getrübt	0,028 — 0,015 0,012	0,020	—	mind. 0,021
6 0,233	23,4 23,8 33,8	0,53 0,55 1,20	2,26 2,4 3,55	30 33 55	0,028 0,026 0,0156	12,5 10,8 4,4	Vorlage — —	—	0,028 0,0255 0,0155	0,010	—	mind. 0,068
2. Tag	24,0	0,58	2,42	60—120	etwa 0,01	etwa 4	—	—	etwa 0,01	—	—	—
3 Tage später	23,4	0,53	2,27	140	0,003	1,3	—	—	0,003	—	—	—
7 0,202	23,0 23,0 23,0	0,50 0,50 0,50	2,18 2,18 2,18	25 30 16	0,015 0,043 0,0562	6,9 19,7 25,8	Vorlage — —	Katal. Gefäß im Gasstrom belassen 2 h.	0,0205 0,046 0,060	0,018	—	mind. 0,220
2. Tag	23,0 23,4 32,3 54,2	0,50 0,53 1,10 3,20	2,18 2,27 3,40 5,9	40—50 33—44 20—25 20—25	0,020 ± 0,001 0,016 ± 0,002 0,019 ± 0,002 0,027 ± 0,003	9,2 7,1 5,6 4,6	— — — —	3 h. 2 h.	0,021 0,017 0,021 0,029	—	—	—
3. Tag	23,0	0,50	2,18	43—53	0,011 ± 0,001	5,0	(Vorlage)	Schnell entfärbt	0,012	—	—	—
8 nicht ange- geben 0,2—0,3	22,3 23,8	0,46 0,55	2,06 2,3	20 > 40	0,043 < 0,021	21,0 9,1	Vorlage —	Nur getrübt	— —	0,025	—	—
2 Wch. später	22,0	0,98	4,5	> 100	< 0,008	1,8	—	Nur im Anfang etwas getrübt	—	—	—	—
9 0,26	25,4 30,3 31,6	0,74 1,00 2,00	2,9 3,3 6,14	15 150 90	0,069 < 0,004	23,7 — —	Vorlage — —	Keine Veränderung	0,054 < 0,003	0,022	—	mind. 0,014 höchst. 0,022
10 0,34	21,5 21,5	0,54 0,54	2,5 2,5	45 260	0,021 ≤ 0,004	8,4 ≤ 1,6	Vorlage —	In 25 Min. aufgehellt Nichts	0,013 ≤ 0,002	0,020	—	mind. 0,010 höchst. 0,019

klingens unterschätzt worden, infolgedessen wurde zuviel Baryt vorgelegt. An Material mußte gespart werden, so daß sich Wiederholungen zunächst ausschlossen.

Versuche mit Präparat *E*: Präparat *E* wurde sogleich nach dem Ultrafiltrieren der Acetontrocknung nach WILLSTÄTTER unterworfen. Es befand sich in einem frischeren Zustande als *B* und *C*. Die Ergebnisse der ergänzenden Versuche an diesem Präparat sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Präparat-Nr.	O : CO	H <sub>2</sub> O : Co	Rest in %	Rest + H <sub>2</sub> O in %	$z \cdot 10^6$	Reduz. Äquiv.	Äquiv. CO <sub>2</sub>
1. Acetontrocken	B. 1,354 d. 1,492	1,57	7,9	27,5	7,36	—	—
14 Tage alt	B. 1,439	—	—	28,5	—	—	—
N. Behdlg. m. CO + O <sub>2</sub>	B. 1,441 d. 1,447	—	—	24,7	8,86	−0,002	$\begin{matrix} > 0,007 \\ \leq 0,036 \end{matrix}$
2. 130—135°, 3 h.	B. 1,447 d. 1,453	—	—	17,5	15,43 (4 A) 15,44 (2 A)	—	—
N. Behdlg. m. CO + O <sub>2</sub>	B. 1,413	—	—	—	25,6 (2 A) 23,35 (4 A)	0,034	$< 0,020$
3. 180—190°, 3 h.	B. 1,492 d. 1,497	— 0,50	— 4,1	— 13,5	51,1 (1 A) 39,3 (2 A) 34,3 (3 A)	—	—
N. Behdlg. m. CO + O <sub>2</sub>	B. 1,415 d. 1,415	— —	— —	— 19,5	17,4 (2 A) 17,1 (4 A)	0,082	$< 0,066$
Dass., 14 Tage alt	—	—	—	—	10,56 (2 A) 10,58 (4 A)	—	—

B. und d. bedeuten: nach BUNSEN, bzw. direkt bestimmt.

Die Reduktion erfolgte mit 2—3% CO ohne katalytische Wirkung. Bei Präparat *E*<sub>3</sub>, einem schwarzen Pulver, wurde nach der Behandlung mit Kohlenoxyd eine deutliche Aufhellung beobachtet. Die Schüttgewichte der Präparate *E* lagen um 0,025 herum, während die von Präparat *C* in der Nähe von 0,05 lagen. Dieses deutet auf eine stark erhöhte Dispersität von *E* gegenüber *C* hin.

Die Röntgenaufnahmen von Präparat *C* und *D* ergaben folgendes: Die Diagramme des „kristallisierten Kobaltoxydes“ *D*, eines Präparates *C*, bei 330°, und eines solchen bei Rotglut behandelt, sind identisch und als solche des Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gitters anzusprechen. Ferner sind diejenigen des 2 Jahre alten, acetontrockenen Hydrates (das noch den Wassergehalt des Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O besitzt, vgl. Tabelle *C'*) und



eines Präparates *C*, bei  $160^{\circ}$  behandelt, identisch und als solche des „Hydratgitters“ anzusprechen. Die Präparate des ersten Typs sind schwarz, die des zweiten dunkelbräunlich, auch die Schüttgewichte sind verschieden. Ein Präparat *C*, bei  $240^{\circ}$  behandelt, zeigte beide Gittertypen nebeneinander. Diese beiden Gittertypen des Kobaltoxyds sind auch von NATTA und STRADA<sup>1)</sup> festgestellt

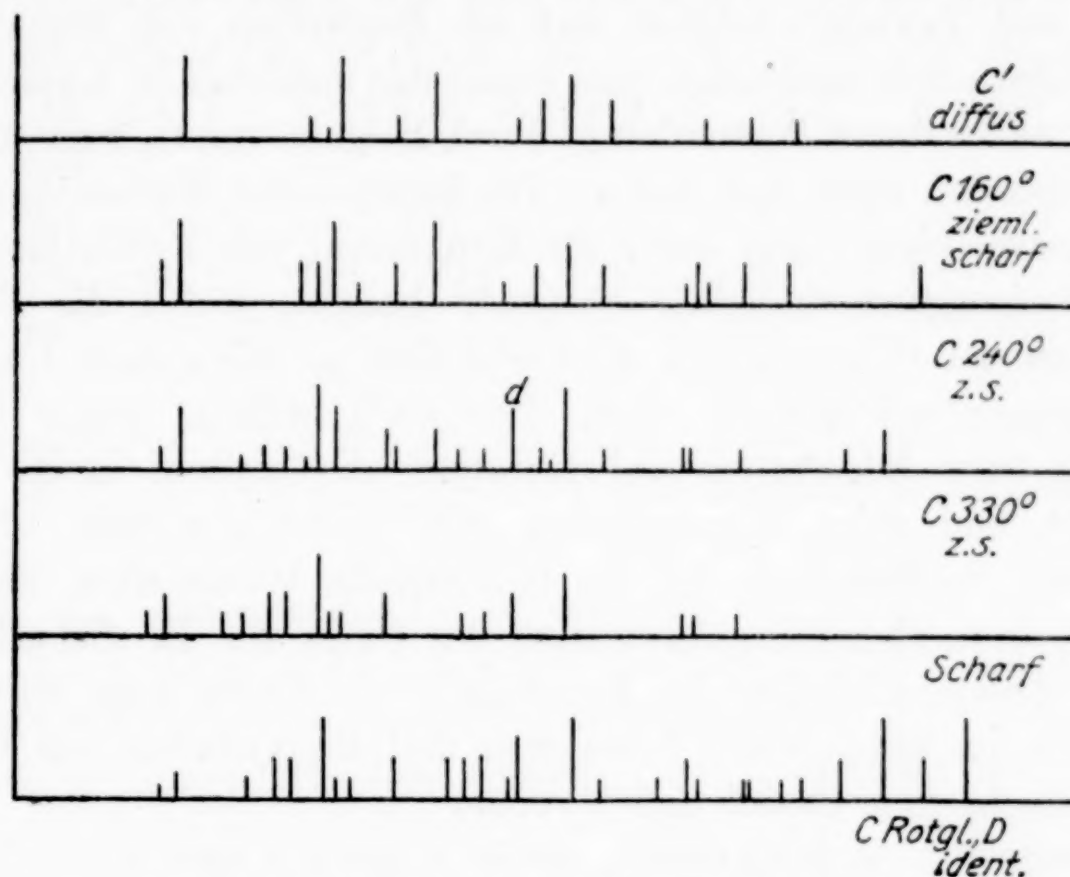


Fig. 5. Röntgenspektrogramme. Pulveraufnahme,  $\text{Fe } k_{\alpha}$ -Strahlung.

worden. In Fig. 5 sind die Röntgenspektrogramme in einer Darstellungsart von Prof. HÜTTIG unter freundlicher Mitwirkung von Herrn Dr. ALBRECHT wiedergegeben.

#### Besprechung der Ergebnisse.

Vorbemerkungen. Aus dem vorliegenden Schrifttum sei folgendes kurz mitgeteilt: BONE und WHEELER<sup>2)</sup> und BONE und ANDREW haben die katalytische Vereinigung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  an metallischen und oxydischen Kontakten (z. B. auch  $\text{NiO}$ ) näher verfolgt. Bei Sauerstoffüberschuß fanden sie, wenn sich eine stationäre Katalyse eingestellt hatte, Proportionalität mit dem Druck des  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}$ . Es handelte sich hier um katalytische Effekte bei höherer Temperatur, die aber den hier besprochenen nicht

<sup>1)</sup> G. NATTA u. M. STRADA, Chem. Zbl. 1928, S. 1993 (Gaz. Chim. Ital. 58, 419).

<sup>2)</sup> W. A. BONE u. R. V. WHEELER, Phil. Trans. 206 A (1906), 1.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 186.

ganz wesensfremd sein dürften. Die Autoren nehmen einen Film von aktivem Sauerstoff als das katalytisch Wirksame an, der gleichzeitig die Oberfläche vor Reduktion schützt. Nach längerem Evakuieren ist die Wirkung zunächst vermindert, bei Behandlung mit CO und N<sub>2</sub> tritt starke Abgabe von CO<sub>2</sub> ein, nachher erfolgt aus  $2\text{CO} + \text{O}_2$  starke Sauerstoffaufnahme durch den Katalysator (Reoxydation). PEASE und TAYLOR<sup>1)</sup> zeigten, daß die Reduktion von Kupferoxyd autokatalytisch beschleunigt wird durch das entstehende Kupfer, daß sie aber außer durch Wasserdampf durch Beigabe von O<sub>2</sub> zum Wasserstoff gehemmt wird, und daß so der katalytische Mechanismus der Knallgasvereinigung hier durch die Konkurrenz von Reduktions- und Reoxydationsgeschwindigkeit zustande kommt, wobei die Reduktionen an der Phasengrenze, die Oxydation an der ganzen Cu-Oberfläche angreifend gedacht wird. BENTON<sup>2)</sup> sieht in seiner Untersuchung über Adsorption und Katalyse an Oxyden, in die auch Hopkalit und seine Komponenten mit einbezogen sind, als das wesentlich Bestimmende für die katalytische Wirksamkeit die sog. primäre, d. h. chemische Adsorption des Gases an. Er diskutiert in diesem Zusammenhange die Ergebnisse von BONE und WHEELER gleichfalls im Sinne einer Reduktion und Reoxydation auf Grund der Versuche von PEASE und TAYLOR.

WHITESELL und FRAZER<sup>3)</sup>, sowie ALMQUIST und BRAY fanden bei katalytisch wirksamem MnO<sub>2</sub> einen Defekt im titrierbaren Sauerstoffgehalt, letztere Autoren im besonderen, daß dieser Defekt bei fortschreitender Entwässerung zunimmt. (Die Sauerstoffdruckkurve soll einer festen Lösung entsprechen.) H. S. TAYLOR führt in seiner Theorie<sup>4)</sup> der Aktivitätszentren auch diesen Fall als Beispiel dafür an, wie den aktiven Stellen an der Oberfläche eines Katalysators andere Eigenschaften zukommen als der Substanz im Kristallgitter im allgemeinen. Denn der Sauerstoffdruck von MnO<sub>2</sub> betrage bei 382° C 23 mm, hier bei Zimmertemperatur aber mehr als 150 mm. Gibt nun auch die TAYLOR'sche Theorie einen sehr schönen allgemeinen Rahmen ab, um die Vielgestaltigkeit der katalytischen

<sup>1)</sup> R. N. PEASE u. H. S. TAYLOR, Journ. Am. Chem. Soc. 44 (1922), 1640; 43 (1921), 2179.

<sup>2)</sup> A. F. BENTON, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 887.

<sup>3)</sup> W. A. WHITESELL u. I. C. W. FRAZER, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 2841.

<sup>4)</sup> H. S. TAYLOR, IV. Kontaktbericht, Journ. of physical Chem. 30 (1920), S. 145.



Erscheinungen zu erfassen, so bleibt es doch im Einzelfall noch offengelassen, was unter den aktiven Stellen der Oberfläche zu verstehen ist. Es haben nun in letzter Zeit SCHWAB und PIETSCH<sup>1)</sup>, mit angeregt durch die grundlegenden Versuche von VOLLMER (vgl. dort), die Bedeutung stark betont, die in diesem Rahmen den Reaktionen an der Grenze zweier fester Phasen zukommt. Ein einfaches Beispiel dürfte wohl die Entwicklung der photographischen Platte und die oben erwähnte Reduktion von PEASE und TAYLOR sein; dort ist die Grenzlinie, an der die Reaktion beschleunigt wird, Ag–AgCl hier Cu–Cu-Oxyd.

Wie sogleich näher erörtert wird, handelt es sich bei unseren Katalysatoren um Oxydhydrat–Oxydgemische des Kobalts, über die zugrunde liegenden wohldefinierten chemischen Verbindungen ist bisher noch wenig Genaues bekannt; insbesondere fehlen genauere tensimetrische Daten der Oxydhydrate. Dagegen sind in letzter Zeit von LE BLANC und MÖBIUS<sup>2)</sup> die Oxyde auch tensimetrisch genauer untersucht worden. Sie zeigten, daß auf trockenem Wege wohl kaum ein definiertes  $\text{Co}_2\text{O}_3$  zu erwarten ist, sondern daß  $\text{Co}_3\text{O}_4$  je nach seiner Dispersität mehr oder weniger Sauerstoff in titrierbarer Form aufzunehmen vermag, der wahrscheinlich in der Nähe der Oberfläche zu suchen ist. Das System  $\text{Co}_3\text{O}_4$ –Sauerstoff ist, abgesehen von der Gasphase, einphasig, also dürfte  $\text{Co}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  „Mischkristalle“ bilden, wie ja auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach BAUDISCH und WELO<sup>3)</sup> und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dasselbe Gitter aufweisen.

Unsere eigenen Versuche ergeben folgendes: 1. Magnetisch-analytisch. Aus den Fig. 6 und 7 ist deutlich zu ersehen, daß auch hier mit Entzug des Wassers Sauerstoff verlorenggeht. Dies gilt nicht nur, wie von BENTON festgestellt, bei Behandlung im Hochvakuum über  $200^\circ$ , sondern ebenfalls im trockenen Sauerstoffstrom. Mit dem Verlust von Wasser und Sauerstoff steigt aber die Suszeptibilität der Präparate bis zu einem Werte, den diese auch bis Rotglut beibehalten. Es ist dies der Wert für  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , der allerdings mit dem Sauerstoffgehalt ein wenig schwankt (zwischen 31 und 33,5 etwa). Für die analytischen Daten ist natürlich zweierlei zu beachten, erstens ist das bestimmte Wasser nicht notwendig restlos chemisch gebunden, es kann auch capillar (bei den angewandten Temperaturen

<sup>1)</sup> G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. phys. Chem. 1 B (1929), 385; vgl. auch Z. Elektrochem. 35, 533ff. Tagung d. Deutschen Bunsengesellschaft.

<sup>2)</sup> M. LE BLANC u. E. MÖBIUS, Z. phys. Chem. 142 A (1929), 151.

<sup>3)</sup> O. BAUDISCH u. L. A. WELO, Naturw. 14 (1926), 1005; Phil. Mag. 50, 399.

wohl nur wenig) zurückgehalten sein. Auch ist die hohe Hygroskopizität trotz der geübten Vorsicht zu bedenken. Immerhin sind die Werte doch ein gutes Maß für das event. gebundene Wasser im Verhältnis der Präparate zueinander. Zweitens kann  $\text{Co}_2\text{O}_3$  hier an

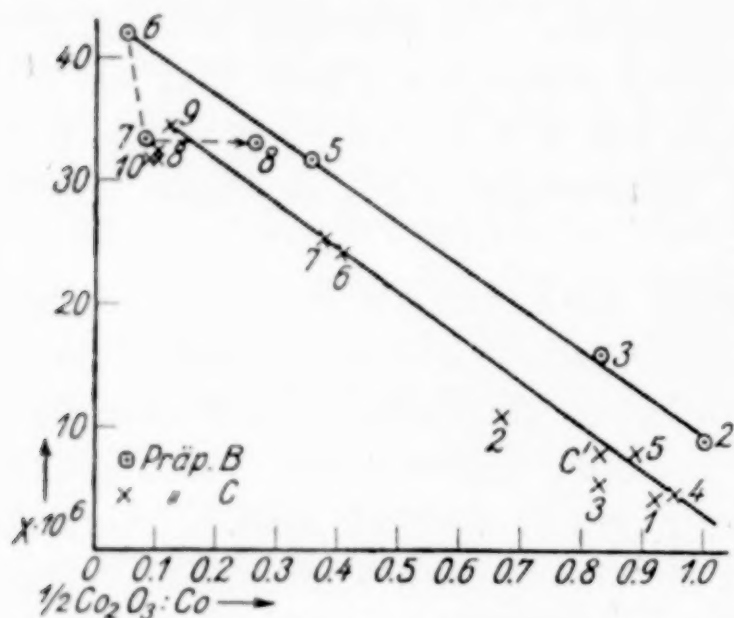


Fig. 6. Magn. Suszeptibilität gegen Molenbruch  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in Mischung mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

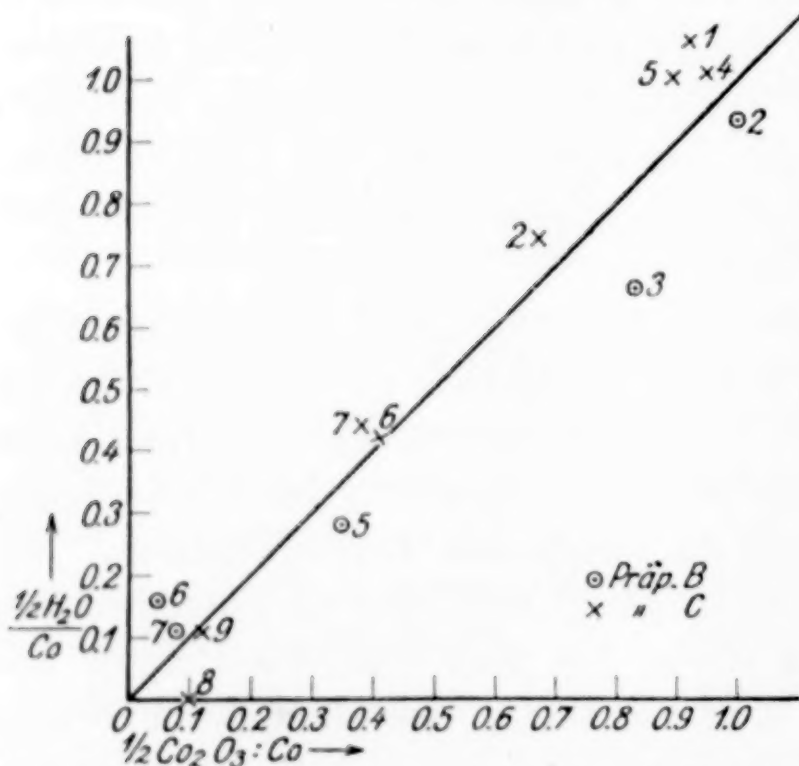


Fig. 7. Wassergehalt gegen Molenbruch  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in Mischung mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

sich in beiden röntgenographisch festgestellten Gittern auftreten. In Fig. 7 entspricht die Diagonale von rechts oben nach links unten den Werten von  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber titrierbarem Sauerstoff, die einer Mischung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoO}(\text{OH})$  entsprechen würden (als Ordinate ist das Molverhältnis  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} : \text{Co}$  als Abszisse  $\frac{1}{2} \text{Co}_2\text{O}_3 : \text{Co}$  gewählt). Die eingeklammerten Werte in den Tabellen und Diagrammen bedeuten, daß keine gesonderte Wasserbestimmung erfolgte, sondern der Rest als Wasser gerechnet wurde. Es war dies aus Sparsamkeit an Substanz zuweilen nötig und bei Präparat C auch zulässig, da die Reste bei gesonderter Wasserbestimmung und Verwendung von 0,1—0,2 g für die O-Co-Bestimmung als ziemlich innerhalb der

Fehlergrenzen mit 0 gelegen betrachtet werden können. Von 170 bis 210°, ja bis zu 235° bleibt O : Co ziemlich unverändert bei Präparat C, ebenso  $\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$  oberhalb bis 0,5. Das acetongetrocknete Präparat C' ordnet sich in bezug auf O-Gehalt und Suszeptibilität gut ein, während die im Vakuum erhitzten Präparate 2 und 3 in Fig. 6



tiefer liegen; bei einem derselben (2) war aber noch „gelockerter“ Sauerstoff festgestellt worden (vgl. oben), d. h. solcher, der HCl nicht mehr oxydiert, sondern beim Lösen als  $O_2$  entweicht. Für 3 wird dasselbe gelten. Dann folgt bei 260—270° ein starker Abfall des titrierbaren Sauerstoffs und ein entsprechender des Wassers, sowie ein Anstieg im Magnetismus, bei weiterer Erhitzung ist dann sehr bald  $Co_3O_4$  erreicht.

Die Lage der Werte zur Diagonale in Fig. 7 zeigt, daß die Zuordnung von  $CoOOH$  und  $Co_3O_4$  zu den beiden Kristallarten das Richtige treffen dürfte, ohne tensimetrischen Analysen bezüglich des Hydrates vorgreifen zu wollen<sup>1)</sup>. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß das Auftreten von  $Co_2O_3$ , das jedenfalls prinzipiell in beiden Phasen vorkommt, die Regelmäßigkeit stört. Was die Frage anbetrifft, ob man sich bei den Präparaten in der Nähe eines Gleichgewichtes für die betreffenden Bereitungstemperaturen befindet, so mag dies im allgemeinen zutreffen, wenn man den Wasserdampfdruck in der Gasphase bei 1 Atm. Sauerstoffdruck als nicht konstant, aber so klein ansieht, daß auch in Stunden keine bemerkbare Abführung von Wasser mehr stattfindet. Wahrscheinlicher aber ist eine Rückbildung von Hydrat nach der Abkühlung.

Vergleicht man Präparat *B* und das weiter gealterte *C*, so sieht man, daß bei diesem bei entsprechendem Oxydationsgrad der Wassergehalt größer, die Suszeptibilität kleiner ist. Bei Präparat *B* tritt sicher freies  $Co_2O_3$  auf, das demnach in der Hauptsache wohl im  $Co_3O_4$ -Gitter mit seiner höheren Suszeptibilität zu suchen ist. Hierin zeigt sich die bei dem geringeren Alterungsgrad anzunehmende größere Oberfläche von *B*, da nach LE BLANC und MÖBIUS<sup>2)</sup> und den Versuchen mit Präparat  $C_9$  und  $C_{10}$ , die aus der Tabelle hervorgehen, der über  $Co_3O_4$  in diesem Gitter gebundene Sauerstoff sicher nur sehr schwer aus der Oberfläche ins Innere zu dringen vermag. Er wird von CO (vgl. 9a, 10a) vollkommen wieder wegreduziert; ja, die Reduktion (vgl. Tabelle) geht meist noch ein wenig über  $Co_3O_4$  ( $O:Co = 1,333$ ) hinaus, aber wohl sicher nicht mehr, als eben der Oberfläche entspricht, bei *B* mehr als bei *C*. Dort hat auch größere lokale Erhitzung stattgefunden. Zweitens sprechen für eine größere Oberfläche von *B* die Restprocente der Analyse; sie sind bei *B* höher

<sup>1)</sup> Unmittelbar vor Absendung des Manuskripts erschienen: G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 279.

<sup>2)</sup> l. c.; vgl. auch ST. B. HENDRICKS u. W. H. ALBRECHT, Ber. 61, 2155, wo Oxydation zu  $Co_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  nur bei Gegenwart des Oxydationsmittels vor der Fällung eintritt.

als bei *C* (2—2,5% gegen 0,5%). Bei *E* erreichen sie den noch höheren Betrag von 4,1%, an dem die Spuren von Beimengungen nichts Wesentliches ändern dürften. Die Restprocente bestehen wahrscheinlich aus gelockertem Sauerstoff an der Oberfläche<sup>1)</sup>. Besonders hohen Gehalt an nichttitrierbarem Sauerstoff zeigen die Präparate *B*<sub>9</sub>, er entspricht dort etwa, zu dem gebundenen addiert, dem  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Co-Gehalt 71,2, 71,3, 71,4% gegenüber 71,15% der Theorie).

Präparat *B* erlitt, oberhalb 285° behandelt, offenbar eine Sinterung, wobei sich der Sauerstoffgehalt nach längerer Behandlung bei 325° erhöhte (vielleicht Sättigung der neugebildeten Oberfläche). Die Suszeptibilität war bei 285° über die für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erheblich gestiegen und von der Feldstärke abhängig geworden, aber in normaler Fortsetzung der Werte für die anderen Präparate, und sank nach der Sinterung auf den normalen Wert ab. Bei *C* ist eine Sinterung bei dem Übergang 9 zu 10 höchstens nur noch angedeutet. Es handelt sich dabei wohl sicher, wie auch das letzte Röntgendiagramm von *C* ausweist, um Bildung größerer Kristalle und damit um das Verschwinden aktiver Stellen (Kanten, Ecken, ungesättigte Flächen), das sich also hier magnetisch deutlich bemerkbar macht; aber dies sind nicht die Stellen, die gegenüber CO und  $\text{O}_2$  katalysierend wirken. Hierüber sei im folgenden Abschnitt berichtet.

Das Auftreten aktiver Zwischenzustände bei der frischen Umwandlung ins  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gitter macht sich aber noch wesentlich deutlicher bei Präparat *E* bemerkbar, hier ohne eigentliche Sinterung. Wir wollen hier unter aktivem Zwischenzustand ohne topochemische Erörterungen eine instabile Abweichung vom normalen Kristall verstehen. Dieser Zustand ist hier noch ausgeprägter gekennzeichnet (vgl. besonders *E*<sub>3</sub>) durch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke, und zwar stets in dem Sinne, daß  $\chi$  mit zunehmender Feldstärke abnimmt, jedoch scheinbar einem konstanten Wert zustrebt. 1, 2, 3, 4 Amp. entsprechen hier 2,1, 3,7, 4,75, 5,6 Kilogauss. *E*<sub>3</sub> hat die Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ , aber die Suszeptibilität und auch die Farbe sprechen für vollkommene Umwandlung; sowohl durch Behandlung mit Kohlenoxyd, wie durch bloßes Altern an der Luft im Exsiccator findet wohl unter Wandern des verfügbaren Wassers Rückverwandlung in Hydrat statt, wobei der Wert von  $\chi$  unabhängig wird von der Feldstärke und der Wert nach Behandlung mit CO sich gut in die Fig. 8 (vgl. unten) einfügt. Auch bei *E*<sub>2</sub> ist die Reduktion von einer teilweisen Umwandlung in  $\text{Co}_3\text{O}_4$

<sup>1)</sup> Vgl. Nachschrift.



begleitet; das Präparat zeigt nachher eine — allerdings geringere — Abhängigkeit von der Feldstärke. Auch  $E_3$  ist nach 14 tägigem Stehen im Exsiccator ohne vorherige Behandlung mit CO weiter ins Hydrat zurückverwandelt als nach der Reduktion. Eine nähere Besprechung von Präparat  $E$  folgt im nächsten Abschnitt.

2. Katalytisch. Die Beobachtungen über katalytische Wirksamkeit (vgl. oben) zeigen, daß der Haupteffect dort auftritt, wo wir nach dem Vorhergehenden die beiden festen Phasen nebeneinander aufnehmen müssen, ferner, daß neben der Katalyse immer auch Reduktion eintritt und daß auch bei  $C$ , wo die Reaktionen nicht so heftig vor sich gingen, der Katalysator nur eine beschränkte Lebensdauer hat und allmählich in seiner Wirkung abklingt.

Das Ausgangshydrat und das schließlich erreichte Oxyd sind katalytisch absolut unwirksam, hier wird nur die erreichbare Oberfläche verhältnismäßig schnell reduziert (vgl. Spalte VII und XI).

Die Reduktion bleibt bei der Katalyse von derselben Größenordnung, wie bei den unwirksamen Präparaten, steigt aber deutlich z. B. von 3 zu 4. Bis auf das wirksame Präparat 7 (vgl. unten) ordnen sich die Werte der reduzierten Oxyde in eine Gerade (Fig. 8). Nimmt man an, daß durch die Reduktion nur der überschüssige Sauerstoff im  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gitter herausgeschafft, gelockert oder in adsorbiertes  $\text{CO}_2$  übergeführt wird, so erhält man bei Auftragung von  $\text{O}:\text{Co}$  gegen Suszeptibilität hier die richtigen Werte, die der Mischung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoOOH}$  entsprechen. In der Tat führt die Gerade in Fig. 8 etwa von 0 bis zum Wert für  $\text{Co}_3\text{O}_4^1$ .

Wir können nun wohl annehmen, daß im einzelnen Korn die Phasengrenze  $\text{CoOOH}-\text{Co}_3\text{O}_4$  der Ort der katalytischen Umsetzung ist, da die Phasen einzeln unwirksam sind. In dieser Auffassung werden wir dadurch noch bestärkt, daß ja bei dem Hydrat  $A_2$ , welches sich irgendwie noch in aktiver Umwandlung befand, jeden-

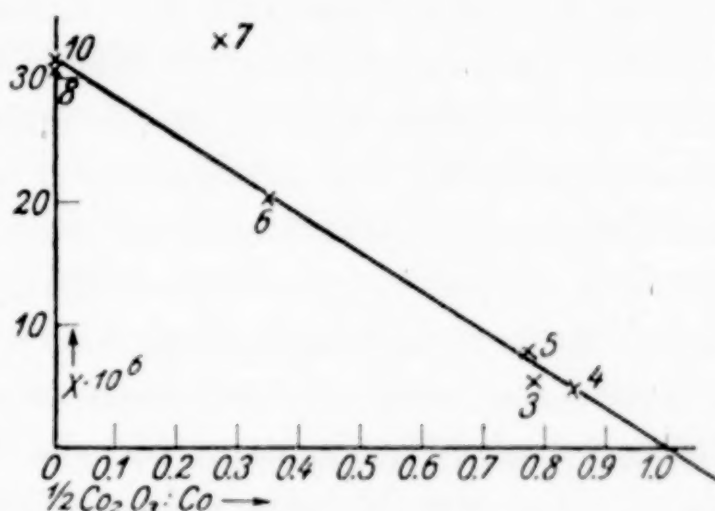
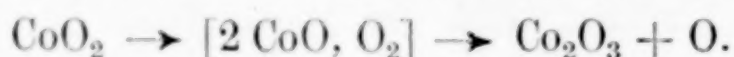


Fig. 8. Mag. Suszeptibilität gegen Molenbruch  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in Mischung mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nach Behandlung mit Kohlenoxyd-Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Man kann also annehmen, daß der Wert für reines  $\text{CoOOH}$  etwa auf Null zu extrapolieren ist.

falls aber am wenigsten gealtert war und wohl gelockerten Sauerstoff an der Oberfläche von  $\text{CoOOH}$ -Partikeln enthielt, jene eigenartige Reaktion des aktiven Sauerstoffes mit  $\text{CO}$  beobachtet war, die der Reduktion an der Oberfläche von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sozusagen entgegenwirkt.

Der gelockerte Sauerstoff ist in seiner Reaktion mit  $\text{CO}$  in diesem Falle wahrscheinlich zu verstehen nach dem Schema:



Dafür sprechen auch die Restprocente von Präparat  $E_1$  von 7,9%, während  $\text{CoO}_2$  7,4% entsprechen würden. Ferner macht sich der Zerfall der vom Alkali befreiten Kobaltsäure auch darin bemerkbar, daß die zunächst bestehende hohe Differenz zwischen dem nur  $\text{H}_2$  (direkt) und dem auch  $\text{HCl}$  (BUNSEN) oxydierenden Sauerstoff bei  $E_1$  auch mit der Zeit abnimmt (vgl. auch Präparat  $A_2$ ), er geht allmählich in feste Bindung über. Der analytische Wassergehalt beim frischen Präparat entspricht  $\text{Co(OH)}_3$ . Doch entsteht offensichtlich dabei auch etwas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . In unter Wasser gealterten Präparaten findet man weniger davon (vgl. Suszeptibilitäten von  $E$ ,  $B$ ,  $C$ ); denn wie die Rückumwandlungen zeigen, ist das Hydrat des Kobalts weit stabiler als Oxyd und Wasser.

Ein vielleicht bestehender Verfestigungseffekt des Sauerstoffs durch Kohlenoxyd bei dem bereits gealterten  $E_1$  war zu gering, um noch mit Sicherheit behauptet werden zu können. Jedenfalls geht aus den Versuchen deutlich hervor, daß die Reduktion nicht ohne Umwandlung ins  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gitter erfolgen kann, der wiederum die Rückbildungstendenz zum Hydrat entgegenwirkt. Zudem bleibt im allgemeinen viel  $\text{CO}_2$ , das durch Reaktion mit gelockertem Sauerstoff entstanden ist, adsorbiert (vgl. Zunahme der Reste in den Präparaten und die Fehlbeträge an entweichendem  $\text{CO}_2$  bei  $E$  nach der Reduktion). Reine Reduktion mit  $\text{CO} + \text{O}_2$  erfolgt augenscheinlich nur dort, wo in dem System  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Wasser}$  das Wasser noch nicht (in Form von  $\text{CoOOH}$ ) seine endgültige stabile Anordnung erreicht hat, während die Reduktion von  $\text{CoOOH}$  nur von Grenzflächen gegen Oxyd aus, mit Katalyse verbunden, langsam fortschreitet.

Bei  $C_7$  stieg am ersten Tage die Katalysatorgröße  $k$ , was einer Vermehrung der Grenzflächen durch Reduktion entsprechen würde. In der Tat stieg die Suszeptibilität etwa auf den Wert des  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , der Sauerstoffgehalt aber blieb noch recht hoch, es war also wohl  $\text{Co}_2\text{O}_3$  eingeschlossen geblieben. Es war dies das wirksamste Präparat  $C$  und das Herausfallen aus Fig. 8 würde bedeuten, daß hier weitgehende Umwandlung stattgefunden hat.



Nach dem Vorherigen wäre das Kobaltioxyd in wirksamer Form bereits ein Mischkatalysator und der Satz von WILLSTÄTTER, „Gemische können die Natur neuer chemischer Verbindungen annehmen“, trifft offenbar auch hier zu, da er sich seinem Sinne nach eben auf Berührungsstellen beziehen dürfte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche diese Untersuchung durch Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (F. MERCK)<sup>1)</sup> wesentlich gefördert hat, sei auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

#### Zusammenfassung.

Auf Grund magnetisch-analytischer Untersuchungen an einem Kobaltioxydkatalysator für die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Zimmertemperatur wurden folgende Tatsachen mit großer Wahrscheinlichkeit erschlossen:

1. Das Kobaltioxyd tritt in den Katalysatoren als Mischung zweier Kristallphasen auf, deren eine  $\text{CoOOH}$ , deren andere  $\text{Co}_3\text{O}_4$  enthält, wobei  $\text{Co}_2\text{O}_3$  wohl vorwiegend in letzterer Phase auftritt.

2. Die Komponenten  $\text{CoOOH}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sind für sich katalytisch unwirksam.

3. Die katalysierte Reaktion geht an der Phasengrenze vor sich.

4. Das Kobaltioxyd im  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gitter wird von verdünntem Kohlenoxyd oberflächlich reduziert.

5. Der Magnetismus steigt vom Hydrat zum Oxyd, für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  liegt  $\chi$  etwa bei  $32 \cdot 10^{-6}$  und schwankt nur verhältnismäßig wenig mit dem titrierbaren Sauerstoffgehalt.

6. Bei der Umwandlung Hydrat  $\rightarrow$  Oxyd konnte zuweilen ein aktiver Zwischenzustand gefaßt werden, der durch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke gekennzeichnet ist; er verschwindet sowohl durch „Sinterung“ zum Oxyd, als auch durch Alterung unter teilweiser Rückverwandlung in Hydrat (schon bei Zimmertemperatur). Dieser Zustand scheint für die Katalyse aber nicht wesentlich zu sein.

7. Das Hydrat ist bei Zimmertemperatur stabiler als Oxyd + Wasser.

8. In dem mit Brom und Alkali frisch gefällten Oxydhydrat des Kobalts geht nach völligem Auswaschen des Alkalis ein Teil des Sauerstoffs erst allmählich in feste Bindung über.

<sup>1)</sup> Derselbe möchte auch einer förderlichen Aussprache mit Herrn Prof. HÜTTIG während der BUNSEN-Tagung dieses Jahres dankbar gedenken.

## Nachschrift bei der Korrektur.

Die auf Seite 69 zitierte Arbeit von HÜTTIG u. KASSLER läßt es wünschenswert erscheinen, den Einfluß von aufgenommener Kohlensäure kurz zu diskutieren. Nehmen wir an, die Restprocente der Präparate (bis etwa 250°) bestünden aus  $\text{CO}_2$ , was sicher nur teilweise richtig ist, so geht aus ihrer Abnahme mit der Alterung trotz der intensiveren Berührung mit Luft im feuchten Zustande (Ultrafiltrationen) hervor, daß es sich nur um oberflächliche Bindung handelt. Auch ist die Zunahme der Suszeptibilität und die Menge des weniger oxydierten Kobalts meist weit geringer als den normalen Carbonaten entsprechen würde. Es ist aber möglich, daß die etwas hellere Farbe damit zusammenhängt. Es scheint sich hier, wie nach der Behandlung mit Kohlenoxyd, um Adsorptionsverbindungen zu handeln, die entstehen können, solange der Sauerstoff noch nicht fest gebunden ist. Zudem ist auch in normalen Carbonaten die Kohlensäure leicht hydrolysierbar und wird durch Sauerstoff in der Wärme verdrängt, wie folgende Versuche zeigen.

Kobaltocarbonat wurde im reinen Stickstoffstrom aus Sulfat mit einer nicht ganz zureichenden Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der Hitze gefällt, vollkommen sulfatfrei gewaschen und im Hochvakuum bei 120–170° getrocknet. Es ergab zu 99,9% analysiert: 1 CoO; 0,407  $\text{CO}_2$ ; 0,63  $\text{H}_2\text{O}$ .  $10^6 \chi = 92,5$  (unabhängig von der Feldstärke). Dieses Carbonat wurde bei 175° im O-Strom 2 Stunden behandelt, Analyse: 1 CoO; 0,55  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,298  $\text{CO}_2$ ; 0,109  $\text{O}_2$  (direkt),  $10^6 \chi = \begin{cases} 66,4 & (2 \text{ A}) \\ 64,0 & (4 \text{ A}) \end{cases}$ . Es wurde also ein Mol  $\text{CO}_2$  durch ein Mol  $\text{O}_2$  in titrierbarer Form ersetzt. Dann wurde eine andere Probe des Carbonates bei 300–310° im Sauerstoffstrom vollends zersetzt, wobei sämtliches  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben wurde und ein Oxyd mit dem Sauerstoffgehalt  $\text{O} : \text{Co} = 1,701$  entstand, titriert wurden aber nach

BUNSEN  $\text{O} : \text{Co} = 1,342$ ; direkt  $1,366 \cdot 10^6 \chi = \begin{cases} 44,9 & (4 \text{ A}) \\ 46,8 & (3 \text{ A}) \\ 50,0 & (2 \text{ A}) \end{cases}$ . Diese Suszeptibili-

täten hatten sich nach 10 Tagen bei diesem wasserfreien Präparat nicht im mindesten geändert. Das Schüttgewicht des Carbonats war sehr klein (0,015; vgl. S. 64) und betrug beim Oxyd 0,021. Die Abhängigkeit von der Feldstärke ist scheinbar eine Eigenschaft solcher ungetemperter, frischer Oxyde mit hohem Sauerstoffgehalt. Damit ist der Abfall der Suszeptibilität z. B. bei E 3 auch sicher als eine Umwandlung  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoOOH}$  anzusehen. Grenzflächen Oxyd/Hydrat dürften demnach dort auftreten, wo das Wasser in einer Partikel nach der Behandlung bei höherer Temperatur nicht mehr ausreicht, diese ganz zu hydratisieren.

Eine kurze, über den eigentlichen Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Bemerkung sei hier noch angefügt. Bei B 9, einem Oxyd von der Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{O} : \text{Co} = 1,5$ ) ist etwa  $\frac{1}{3}$  ( $\text{O} : \text{Co} = 1,167$ ) des über CoO hinausgehenden Sauerstoffs nach BUNSEN titrierbar. Das aus Carbonat bereitete Oxyd enthielt etwa  $\frac{1}{3}$  Sauerstoff mehr, als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht (1,667), und es wurde so viel titriert wie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entspricht (1,333), also  $\frac{2}{3}$  von  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Der Überschuß (1,701) könnte bei der hohen Dispersität in titrierbarer Form an der Oberfläche zu suchen sein (1,366), wofür auch die sich innerhalb des Überschusses bewegende Differenz gegenüber der Titration nach BUNSEN spricht (1,342).

*Münden (Hannover), Chemisches Institut der Forstl. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1929.



## Schillerschichten als Reaktionsprodukte der langsamen Eisenchlorid-Hydrolyse.

VON HANS ZOCHER UND WILFRIED HELLER.

Vor einigen Jahren machte der eine von uns (ZOCHER) an einem alten Eisenoxydsol die überraschende Beobachtung<sup>1)</sup>, daß sich ein Teil der anisotropen, dispersen Phase in derart regelmäßiger vielfacher Schichtung am Boden des Gefäßes abgesetzt hatte, daß auftreffendes Licht als prächtiger Schiller reflektiert wurde. Die nähere Untersuchung ergab, daß es sich bei diesen schillernden Schichten um Solstrukturen, um ein Taktosol handelte. (Dies ist ein Sol bzw. der Solteil, in dem sich die anisotropen, nichtkugeligen Kolloidteilchen parallel geordnet haben.) Das in dem alten Eisenoxydsol in Form von Schillerschichten auftretende Taktosol unterschied sich nun von der bei anderen Solen (z. B. Vanadinpentoxyd- oder Benzopurpurinsolen) aufgefundenen geordneten Solphase in mancher Hinsicht. Während nämlich bei dem Vanadinpentoxydtaktosol die Kolloidteilchen nur mit einer Achse parallel stehen, hat man bei den Eisenoxydtaktosolen eine noch weitergehende Ordnung, indem die Teilchen in der Richtung dieser „Faserachse“ einen gleichmäßigen Abstand besitzen. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, daß die disperse Phase bei den Taktosolen vom Vanadinpentoxydtypus aus stäbchenförmigen, bei den Schillerschichten aus scheibchenförmigen Kolloidteilchen besteht. Diese „Schillerschichten“ die von ZOCHER (l. c.), sowie ZOCHER und JACOBSON<sup>2)</sup> bereits ausführlich beschrieben wurden, konnten jedoch nur bei dem einen, etwa 20 Jahre alten Eisenoxydsol, dessen Darstellungsweise und Alterungsbedingungen unbekannt waren, aufgefunden werden. Selbst erheblich ältere und auch konzentriertere Sole zeigten in keinem Fall diese Strukturen. Infolgedessen waren eingehendere, experimentelle Untersuchungen an diesen physikalisch und kolloidchemisch

<sup>1)</sup> H. ZOCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 91.

<sup>2)</sup> H. ZOCHER u. K. JACOBSON, Koll. Chem. Beih. 28 (1929), 169.

interessanten Eisenoxydsol-Schillerschichten bisher nicht möglich<sup>1)</sup>. Im folgenden soll nun eine Methode beschrieben werden, mit der es gelingt, solche Schillerschichten zu erhalten. Daran anschließend werden wir noch einige Beobachtungen an diesen „künstlichen“ Schillerschichten bringen.

### I.

Als Anhaltspunkte für den einzuschlagenden Weg zu einer Darstellung der Schillerschichten standen lediglich die bisher bekannten Eigenschaften des alten Sols zur Verfügung. Auf die in dieser Hinsicht wesentlichsten soll kurz eingegangen werden. Nach röntgenographischen Untersuchungen von I. BOEHM<sup>2)</sup> sind die Einzelteilchen des orientierten Solteils (der Taktophase) Goethitkriställchen. Sie besitzen selbstverständlich kolloide Dimensionen.

Bei der Untersuchung der natürlichen Eisenoxydschillerschichten, wie sie als Überzüge von braunen Glasköpfen, vermutlich als Trockenrückstände solcher Taktosole, mitunter gefunden werden, stellte BOEHM fest, daß die Einzelteilchen tafelförmigen Habitus besaßen<sup>3)</sup>. Die Scheibchen stehen parallel zur Schichtung. Diese Feststellung, sowie Ergebnisse der Untersuchungen von DIESELHORST und FREUNDLICH<sup>4)</sup> über das besondere Tyndallphänomen in fließenden Eisenoxydsolen, außerdem dunkelfeldmikroskopische Beobachtungen an den Sol-Schillerschichten<sup>5)</sup>, lassen den Schluß zu, daß auch deren Einzelteilchen tafelförmigen Habitus besitzen.

Der regelmäßige Abstand der einzelnen Schichten führte bereits ZOCHER zu der Annahme, daß das Sol in besonders gleichmäßiger Weise gealtert sei. Wesentlich war auch die hohe Azidität des alten Sols — eine Messung ergab das  $p_H$  von 2,45. Ihr war es vielleicht zuzuschreiben, daß die einzelnen Teilchen — durch ein noch starkes  $\zeta$ -Potential — ihre gegenseitigen Abstände auf Lichtwellenlänge zu halten vermochten.

Auf Grund dieser und weiterer Eigenschaften und Zustandsbedingungen der alten Goethit-Schillerschichten wurden nun Versuche angestellt unter dem Gesichtspunkt in Medien von variierendem Schutzэлектроlytgehalt Eisenoxydkeime möglichst langsam und gleichmäßig wachsen zu lassen. Vorläufig gelang es nur auf einem Wege

<sup>1)</sup> Auf welche Weise man in Wolframtrioxydsolen (nach LOTTERMOSER) zu Schillerschichten gelangen kann, beschreiben ZOCHER und JACOBSON *l. c.*

<sup>2)</sup> I. BOEHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 203.

<sup>3)</sup> I. BOEHM, Z. Kristallogr. **68** (1928), 567.

<sup>4)</sup> DIESELHORST u. FREUNDLICH, Phys. Ztschr. **16** (1915), 422.

<sup>5)</sup> ZOCHER, *l. c.*



in überraschend einfacher Weise und zwar unter Ausnutzung der langsamen Hydrolyse in Eisenchloridlösungen tatsächlich Schillerschichten zu erhalten.

Es ist notwendig, auf diese Reaktion zunächst etwas einzugehen. M. G. FOUSSEREAU<sup>1)</sup>, der als erster eingehendere Versuche über die langsame Hydrolyse anstellte, wenn man von KRECKE<sup>2)</sup> und seinen Vorgängern absieht, die hauptsächlich über die thermisch beschleunigte und veränderte Hydrolyse arbeiteten, machte die hier wesentliche Beobachtung, daß die Hydrolyse sehr verdünnter Lösungen (bei einem Gehalt von etwa 0,2 Millimol  $\text{FeCl}_3$ ) ziemlich rasch zu ausgesprochenen Solen führt, während in höheren Konzentrationen die Reaktion bedeutend langsamer abläuft, und sich, besonders von etwa 10,5 Millimol an, mit der Zeit „unlösliche“ Niederschläge aus den solartig gewordenen Lösungen ausscheiden. Leider wandte sich FOUSSEREAU's Hauptinteresse, ebenso wie das fast sämtlicher folgenden Autoren, aus experimentellen Gründen den hochverdünnten Lösungen zu, so daß der Hydrolysenverlauf in den konzentrierteren (von etwa 10 Millimol  $\text{FeCl}_3$  an aufwärts) bisher ziemlich unbekannt ist. Aber auch Analogieschlüsse sind bei der Kompliziertheit des vorliegenden Reaktionsmechanismus wohl kaum ohne weiteres zulässig.

Auf Grund der verschiedenen Ansichten, zu denen GOODWIN<sup>3)</sup> und später TIAN<sup>4)</sup> sowie HEYMANN<sup>5)</sup> bezüglich des Mechanismus der langsamen Hydrolyse in stark verdünnten Lösungen gelangten, ergibt sich im wesentlichen folgendes Bild: Die Hydrolyse führt als Ionenreaktion momentan zu einem Gleichgewicht, das sich erst, und zwar zugunsten der Zersetzungsprodukte, weiter verschiebt, wenn die Gegenreaktion durch zunehmenden Übergang des einen Reaktionsproduktes in kolloide Dispersität beeinträchtigt und weiterhin durch Veränderung des entstandenen Kolloids immer mehr zurückgedrängt wird.

TIAN meinte, daß diese Veränderung auf die Verringerung der Oberflächengröße durch Zusammentritt der Kolloidteilchen zurückgeführt werden könne. Eine Abhängigkeit von der Oberflächengröße ist aber nur zu verstehen, wenn die Lösung an dem Boden-

<sup>1)</sup> M. G. FOUSSEREAU, Ann. chim. phys. **11** (1887), 383.

<sup>2)</sup> F. W. KRECKE, Journ. prakt. Chem. **111** (1871), 286.

<sup>3)</sup> H. M. GOODWIN, Z. phys. Chem. **21** (1896), 1.

<sup>4)</sup> A. TIAN, Journ. chim. phys. **19** (1921), 190; desgleichen Koll.-Ztschr. **31** (1922), 165.

<sup>5)</sup> E. HEYMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 18.

körper ungesättigt wäre. Das ist aber offensichtlich nicht der Fall, da sich ja die Menge dieses Bodenkörpers dauernd vermehrt. Eher ist anzunehmen, daß die Vergrößerung der Teilchen — wobei noch unentschieden bleiben möge, ob die Teilchen sich aggregieren oder durch Kristallisation wachsen — eine Abnahme ihrer Löslichkeit und damit ihrer Reaktionsfähigkeit bewirkt.

WAGNER<sup>1)</sup> vertrat die Ansicht, daß die Hydrolyse sofort zum Gleichgewicht führe, und ihr langsamer Fortschritt lediglich ein scheinbarer sei, hervorgerufen durch Adsorptionsrückgang, indem die Kolloidteilchen mit zunehmender Vergrößerung adsorbierte Salzsäure an die Lösung abgeben. TIAN und nach ihm HEYMANN konnten zeigen, daß aber tatsächlich Eisen aus der echten Lösung verschwindet, die Hydrolyse also wirklich fortschreitet, mit welcher Feststellung diese Theorie, wenigstens in ihrer ursprünglichen Form, fallen mußte. Wie wir weiter unten sehen werden, ist es aber durchaus wahrscheinlich, daß eine Adsorption und ein Adsorptionsrückgang, allerdings in einem von WAGNER'S Auffassung abweichenden Sinne, eine Rolle spielen.

Was weiter die hier bemerkenswerten Beobachtungen bei dieser Reaktion betrifft, so konnte H. M. GOODWIN die schon in FOUSSE-REAU'S Ergebnissen angedeutete Feststellung machen, daß mit zunehmender Konzentration der Lösung die späterhin ansteigende Leitfähigkeit anfänglich immer länger nahezu konstant bleibt, der Eintritt der langsamen Hydrolyse sich also immer mehr verzögert. Dies konnte von späteren Autoren bestätigt werden. Die Zeit des nahezu unveränderten Zustandes am Anfang wäre demnach auf Grund der bisherigen Anschauungen sehr wohl als Bildungsperiode der kolloiden Keime (Primärteilchen) anzusehen, die mit zunehmender Lösungskonzentration immer größer wird. Zudem liegt es nahe bei dem bereits erwähnten, in gleicher Richtung immer langsameren Ablauf der Hydrolyse auch ein immer langsames Wachstum der Primärteilchen anzunehmen.

Diese Überlegungen, zusammen mit der bereits erwähnten Tatsache, daß in den weniger verdünnten Lösungen Niederschläge auftreten, ließen es nicht aussichtslos erscheinen, innerhalb eines engeren Konzentrationsbereichs zwischen beständigen und absetzenden Solen nach Schillerschichten zu suchen. Die eingangs erwähnten Voraussetzungen, variierende hohe Azidität und langsames Primärteilchenwachstum schienen gegeben.

<sup>1)</sup> C. L. WAGNER, Wiener Monatsh. 122 (1913), 317.



## II.

Für die Untersuchungen wurde eine konzentrierte Ausgangslösung, aus reinen gelben  $\text{FeCl}_3$ -Hydratkristallen — die ziemlich genau die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  besaßen — hergestellt, fortschreitend in der aus Tabelle 1 ersichtlichen Weise verdünnt. Die angegebenen Konzentrationen entsprechen dem analytisch ermittelten jeweiligen Gehalt an wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$ . Diese Verdünnungsreihe blieb im Dunkeln vollkommen sich selbst überlassen. Wie wir später sehen werden, und bereits bekannt ist, beschleunigt nämlich Licht Eintritt und Ablauf der langsamen Hydrolyse ganz allgemein erheblich. Während zunächst die verschiedenen Lösungen keine äußerlich erkennbare Veränderung erlitten, war nach zwei Monaten die Hydrolyse und die Ausbildung der kolloiden Phase in den verdünnteren so weit fortgeschritten, daß diese vollkommenen Solcharakter angenommen hatten. Die verdünntesten waren teilweise „geschichtet“, d. h. das Sol hatte sich in einen unteren, konzentrierteren und einen verdünnteren, überstehenden Teil getrennt. Außerdem waren die Lösungen trüb in der Aufsicht geworden, was auf Vorhandensein größerer Teilchen schließen ließ. Mit zunehmender Konzentration nahm der Trübungsgrad rasch ab, von 47,3 Millimol an aufwärts war er, wie überhaupt die ganze Veränderung, nur gering. In diesem Bereich waren lediglich spurenweise Bodensätze vorhanden. Nach 6 Monaten war der Trübungsgrad durchweg erheblich größer, die Mehrzahl der verdünnteren „Sole“ wies die bereits erwähnte Schichtung auf. Darüber hinaus war nunmehr bei sämtlichen Konzentrationen eine sehr starke Anreicherung der dispersen Phase am Gefäßboden eingetreten, die bei den verdünnten Lösungen als eine sehr konzentrierte, völlig durchsichtige und klare, gewissermaßen dritte Solschicht von geringer Höhe erschien, von ungefähr 16 Millimol an aufwärts aber immer mehr den Charakter eines echten Sediments annahm. Gleichzeitig änderte sich die Eigenfarbe dieser Bodenphase von Rot über Braunrot, Braun nach Gelb mit aufsteigender Reihe. Während bei 37,8 Millimol bereits ein ausgesprochener, aber noch schwammiger rötlichbrauner Bodensatz vorhanden war, besaß 47,3 Millimol schon ein kompaktes Sediment von sehr geringem Volumen. Das Verschwinden der früheren Schichtung zeigte an, daß die Mehrzahl der größeren Teilchen in diesem Sol bereits sedimentiert war. Ließ man an dem Sediment, am Gefäßboden, Tageslicht reflektieren, so konnte man einen prächtigen, metallisch grünen Schiller beobachten. Die Veränderung der





Schillerfarbe mit dem Einfallswinkel des Lichtes und andere Momente zeigten, daß hier tatsächlich Farben periodisch geschichteter Systeme vorlagen<sup>1)</sup>. Die beobachtete Schillerfarbe war ein Grün zweiter Ordnung, d. h. die Periode der Schichtung betrug eine ganze Wellenlänge für Grün. Nach Ablauf eines Jahres hatten sich auch in der nächsttieferen Konzentration (37,8 Millimol) Schillerschichten ausgebildet, die bei senkrechter Lichtinzidenz Blauviolett (zweiter Ordnung) reflektierten. Inwieweit sich die gesamte Verdünnungsreihe nach 14 Monaten verändert hatte, zeigt Tabelle 1. Die Bodenphase hatte sich nunmehr durchweg in Bodensätze gewandelt, die sich von mehr solartiger, roter Beschaffenheit in den größten Verdünnungen kontinuierlich bis zu einem groben, gelben, sandigen Niederschlag bei 189 Millimol änderten (der Schiller von 47,3 Millimol war inzwischen zu röntgenographischen Untersuchungen verbraucht worden). Die Bodensatzmenge erreichte augenscheinlich bei 62,8 Millimol ein Maximum und nahm nach beiden Seiten ab. Der Trübungsgrad war am größten zwischen 37,8 und 20,7 Millimol. In jeder Beziehung eine Ausnahme bildete die konzentrierteste Lösung mit 6,5%  $\text{FeCl}_3$ , die auch jetzt noch vollkommen klar und unverändert aussah, und nur äußerst wenig körnigen Bodensatz besaß.

An den eben beschriebenen Schillerschichten konnten wir zwar noch wenig Beobachtungen über den Vorgang der eigentlichen Taktosolausbildung machen. Wir wollen sie jedoch durch speziellere bereits hier ergänzen, die wir an zwei weiteren unten zu besprechenden Versuchsreihen mit feinerer Konzentrationsabstufung innerhalb des kritischen Bereichs, sammelten. Das erste Anzeichen einer beginnenden Schillerschichtenausbildung in dem stark getrübbten und geschichteten Sol ist, zumal bei konzentrierteren Ausgangslösungen eine vereinzelte Ablagerung von länglichen Sedimentstreifen, die mit ihrer längsten Achse radiär auf dem gewölbten Flaschenboden liegen. Sind diese „Schichtenkeime“ vorhanden, so folgt in verhältnismäßig kurzer Zeit die größere Hälfte des gesamten, schließlichen Sediments nach. Dieses ist von zahlreichen „Ataktosol“-Streifen (schmalen, sedimentleeren Gebieten) durchzogen, die spiralig oder kreisförmig am Gefäßboden entlanglaufen. Gleichzeitig mit der wachsenden Sedimentmenge nimmt die Soltrübung immer mehr ab und nach einiger Zeit ist die anfängliche Solschichtung völlig verschwunden. In den verdünnteren Lösungen ist diese Entwicklung

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung der Optik geschichteter Systeme findet sich bei F. SÜFFERT, *Morphologie und Ökologie der Tiere* 1 (1924), 171.

weniger gut zu verfolgen. In ihnen ist meist schon vorher ein reichlicher, schwammiger Bodensatz vorhanden, der schließlich in seiner Gesamtheit zu schillern beginnt. Je verdünnter die Ausgangslösung war, um so längere Zeit verging bis zum Auftreten von Solstrukturen. So treten Schillerschichten bei 29,2 Millimol erst nach 4mal so langer Zeit als in 47,3 Millimol auf. In noch verdünnteren Lösungen ist solches Taktosol, sofern in ihnen überhaupt noch welches sich ausbildet und soweit seine Entwicklung nicht künstlich beschleunigt wird, wohl erst nach Jahren zu erwarten. Die Schillerschichten erstrecken sich schließlich bei reichlicher Sedimentation über den ganzen Gefäßboden, sehr oft besitzen sie größere, vollkommen sedimentfreie Löcher. Bei kleinerer Menge sitzt das Taktosol kolonienweise am Boden, mit scharfer Begrenzung des Sedimentgebietes. Die Ränder sind entweder eckig oder bei besonderer Reinheit rund. Die Reinheit der schillernden Bodensätze ist nämlich verschieden. Während sich in konzentrierteren Lösungen neben ihnen noch anderer, bräunlicher Bodensatz ohne Glanz vorfindet, nimmt dieses „Neben“-Sediment mit wachsender Verdünnung prozentual stark ab. Gleichzeitig erhöht sich der Glanz des Schillers, der ja nicht nur mit der Schichtenzahl zunimmt, sondern auch vor allem von der Regelmäßigkeit und Reinheit der ganzen Schichtung abhängt. Infolgedessen besitzen die Schillerschichten, welche die längste Zeit zur Ausbildung benötigten, besonders diejenigen der verdünntesten Lösungen, den prächtigsten und reinsten Glanz. Über eine zeitliche Abnahme des Schillerglanzes wird weiter unten zu sprechen sein.

Die Schillerschichten nehmen nicht in jeder Hinsicht eine Sonderstellung unter den Bodensätzen der verschiedenen Konzentrationen ein. Man beobachtet z. B., daß auch die nichtschillernden Sedimente, ebenso wie die Schillerschichten, beim Aufwirbeln stark schlieren. Sowohl die umgeschüttelte Lösung von 23,6 Millimol als auch der suspendierte Bodensatz der 3%igen Lösung am anderen Ende der Verdünnungsreihe zeigten kräftige Schlieren. Diese lassen aber, wie wir in einem anderen Zusammenhang zeigen werden, auf eine stark ausgeprägte Formanisotropie schließen, soweit es sich um spontan gewachsene Teilchen handelt. Messungen der magnetischen Doppelbrechung, über die an anderer Stelle berichtet wird, zeigten zudem, daß auch eine hohe innere (Kristall-)Anisotropie bei den Einzelteilchen aller vorliegenden Bodensätze vorhanden ist. Die Schillerschichten sind demnach dadurch ausgezeichnet, daß die



Tabelle 2.

Ausbildung und zeitliche Veränderung der Schillersichten im Licht.

Farbe: dominierend; (Farbe): quantitativ gering;  $\frac{\text{Farbe}}{\text{Farbe}}$ : nebeneinander vorhandene reine Farben; **Farbe**: bester Schillerglanz der Reihe.

Alter in Tagen	Konzentrationen in Millimol $\text{FeCl}_3$									
	62,8	56,6	52,5	49,6	47,3	43,8	40,8	29,2	47,3 erwärmt 70°	47,3 dunkel 0°
5		unverändert		nahezu un- verändert	geringer Tyndall	geringer Tyndall	schwach trüb	stark getrübt	sehr trüb	un- verändert
59	(Grün I) (Gelb I) Rot I	Bläulich- rot I, II	Rot I Blau II <b>Grün II</b>	Bläulich- grün II	Blaugrün II	Rot I	geschichtete Sole		sehr trüb schwam- miger Bodensatz	un- verändert
78	Grün II	Blau II Grün II	Blau II <b>Grün II</b>	Grün II	Bläulich- grün II	Grün II	geschichtete Sole		Blaugrün II	fast klar
190	Gelb II	(Blau II) Grün- gelb II	Blau- stichig bis Grün- gelb II	Rötlich- gelb II	Blau- grün II	(Blau- grün II) <b>Gelb- grün II</b>	(Blau- grün II) Grün II	schwamm- Bodensatz noch ohne Schiller	Blau- grün II	geringer Tyndall
248	Gelb II	(Grün- gelb II) Rot- gelb II	[Rot II] (Haupt- lösung!)	Gelb- stichig Rot II	Grün- gelb II	Grün- gelb II	(Grün- gelb II) Grün II	Blau II <b>Grün II</b>	Blau- grün II	mäßig trüb

Gleichgewichtsabstände der einzelnen kolloiden Kristalle parallel zur Symmetrieachse des Taktosols außerordentlich regelmäßig und von derart günstiger Größenordnung sind, daß Licht an ihnen zur Interferenz gelangt.

Des weiteren wurde der Einfluß des Lichtes auf die Bildungsgeschwindigkeit des Taktosols verfolgt. Tabelle 2 und 3 geben die Resultate wieder. Es zeigt sich eindeutig, daß die Schillerschichten, wenn die Hydrolyse im diffusen Tageslicht verläuft, in weit kürzerer Zeit als in der Dunkelheit entstehen. Bei den höheren Konzentrationen ist die Lichtwirkung geringer. Die Zeit, die zum Auftreten gleicher Farben von gleicher Ordnung in gleichen Konzentrationen notwendig ist, nimmt im Licht für 49,6 Millimol und mehr im Mittel um etwa die Hälfte ab, für größere Verdünnungen werden die Unterschiede stetig größer. So ist bei 43,8 Millimol das Verhältnis 2:6 (in Monaten). Noch nicht genügend bestätigt sind Beobachtungen, nach denen der Schillerglanz bei derart beschleunigter Taktosolbildung etwas geringer ist.

Tabelle 3.

Ausbildung und zeitliche Veränderung der Schillerschichten im Dunkeln.

Farbe: Glänzendster Schiller der Reihe.

Alter (in Tagen)	Konzentrationen in Millimol $\text{FeCl}_3$						
	56,6	52,5	49,6	47,3	43,8	40,8	36,2
36	mäßig trüb		trüb	trüb	trüb	trüb	trüb
55	mäß. trüb	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb
167	Grün II	Gelb II	Rotstichig Blaugrün (I) II	Grünblau II	Geschicht., trübe Sole Schwammige Bodensätze		
225	Gelb II	Gelb II	Grün II	Grün II	Rotviolett I, II	Gesch. Sole Schwammige Bodensätze	

Die Beschleunigung der Eisenchloridhydrolyse durch Licht ist schon mehrfach früheren Autoren aufgefallen. Bereits KRECKE<sup>1)</sup> beobachtete, daß eine etwa 0,06%ige Lösung bei 5—12° im Licht nach 8 Tagen sich trübte, im Dunkeln dagegen noch nach 2 Monaten unverändert schien. FOUSSEREAU<sup>2)</sup> fand, daß die Einstellung des endlichen Gleichgewichts der langsamen Hydrolyse bei einer großen Anzahl von Chloriden, zum Teil noch viel erheblicher als bei Eisenchlorid, durch Licht beschleunigt wird. Besonders interessiert hier seine Bemerkung, daß er eine Niederschlagsbildung in den verdünnten Eisen-

<sup>1)</sup> F. W. KRECKE, l. c. S. 290.

<sup>2)</sup> M. G. FOUSSEREAU, l. c. S. 411.



chloridlösungen, die ihm unwillkommen war, dadurch verhinderte, daß er sie im Dunkeln aufbewahrte. Neuerdings weist KENNETH S. RITCHIE<sup>1)</sup> darauf hin, daß bei Einwirkung von Sonnenlicht auf Eisenchloridlösungen die Absorption sich (in reversibler Weise) verstärkt.

Daß auch Temperaturerhöhung die Schillerschichtenbildung beschleunigen kann, zeigt der Fall einer 47,3 millimolaren Lösung (Tabelle 2 und 3), die bei 0° und im Dunkeln erst nach 14 Monaten schwach getrübt war und noch keine Spur von Sediment besaß, während in der gleichen Konzentration bei 20° und im Dunkeln bereits nach 5 Monaten ein reichlicher, schillernder Bodensatz vorhanden war. (Im Licht bei etwa 20° trat der gleiche Schiller schon nach 2 Monaten auf.) Die zunächst zu erwartende Möglichkeit einer immer rascheren Ausbildung der Schillerschichten bei entsprechend höherer Temperatur scheint jedoch begrenzt zu sein. Denn eine frische Lösung der obenerwähnten Konzentration, die einige Stunden auf etwa 70° erwärmt worden war und darnach bereits einen sehr starken Tyndall besaß, setzte zwar erheblich rascher als die nicht erwärmte einen schwammigen Bodensatz ab, eine Schillerschichtenbildung trat jedoch mit deutlicher Verzögerung ein (Tabelle 2). Welches die für eine beschleunigte Taktosolentwicklung optimale Höchsttemperatur ist und in welcher Weise deren Überschreitung Ausbildung oder Wachstum der kolloiden Kristalle verzögert, verändert oder unterdrückt, kann erst nach systematischen Untersuchungen in dieser Richtung entschieden werden.

Die Beschleunigung der langsamen Hydrolyse durch Temperaturveränderung wurde bereits sehr eingehend untersucht. Grundlegend waren die mehr qualitativen Beobachtungen von KRECKE. M. G. FOUSSEREAU führten Leitfähigkeitsmessungen zu der allgemeinen Feststellung, daß mit steigender Temperatur die Hydrolyse immer rascher und quantitativer abläuft, beides in um so stärkerem Maße, je verdünnter die Ausgangslösungen sind. In jedem Falle nähert sich die Reaktion einem für jede Temperatur bestimmten und selbst bei mehrmaligem Weitererhitzen und Wiederabkühlen auf die betreffende Temperatur reversibel erreichten konstanten Gleichgewichtszustand. Das Vorhandensein dieses konstanten, von jeder Seite aus erreichbaren Gleichgewichtszustandes konnte HEYMANN in prinzipiellen Punkten bestätigen.

### III.

Mit erfolgter Ausbildung der Schillerschichten in Eisenchloridlösungen ist noch kein stationärer (Gleichgewichts-)Zustand erreicht. Der Vorgang der Sedimentation hat zwar quantitativ vom Auftreten der Taktoide an — unter denen man die einzelnen vom Atakto-,

<sup>1)</sup> KENNETH S. RITCHIE, Journ. phys. Chem. 32 (1928), 1269.

d. i. ungeordneten Sol umgebenen Taktosoltröpfchen versteht — normalerweise seinen Höhepunkt überschritten. Die Menge der Schillerschichten vermehrt sich nach ihrem ersten Auftreten nur noch wenig, die Taktophase selbst verändert sich aber noch lange Zeit in interessanter Weise. Wie besonders Tabelle 2 zeigt, wechselt die Schillerfarbe mit der Zeit im Sinne einer Änderung vom Kurzwelligen nach dem Langwelligen. Dabei wurden bisher in manchen Fällen bereits zwei ganze Ordnungen durchlaufen. Die Abstände der einzelnen Taktosolschichten nehmen also mit der Zeit zu. In der ersten Zeit erfolgt diese Abstandsvergrößerung anscheinend rascher als später. Während bei den geringeren Konzentrationen vorderhand die Farbänderung noch immer fortschreitet, scheint bei den größten bereits ein Endzustand, der (für diese) bei Gelb II liegt, erreicht zu sein, und zwar sowohl im Licht als im Dunkeln. Mit der Zeit nimmt weiterhin der Glanz der Schillerschichten im Gesamteffekt ab, besonders bei den konzentrierteren Lösungen. Die Verminderung des Glanzes in den oberen Grenzkonzentrationen führte allmählich zu einem Verschwinden des Schillers überhaupt. In 62,8 Millimol überwog nach 190 Tagen (im Licht) bereits die gelbbraune Eigenfarbe und nach 248 Tagen ließ sich der geringe Schiller nur noch daran erkennen, daß bei flacher Lichtinzidenz der Farbton sich von Gelbbraun nach Stumpfgrün (und weiterhin über Bläulich nach Rötlich) verschob. Möglicherweise bedingt die Abstandsvergrößerung eine zunehmende Unregelmäßigkeit der Schichtenabstände, die eine fortschreitende Abnahme des Schillerglanzes im Gefolge hat. Über eine vielleicht noch viel wichtigere, weitere Ursache dieses Effektes werden wir später noch hören.

Die Frage, worauf diese Abstandsveränderung wohl zurückzuführen ist, läßt sich zwar noch nicht mit Sicherheit beantworten, jedoch liegt es nahe, den Fortgang der Hydrolyse dafür verantwortlich zu machen. Nach den Ergebnissen früherer Autoren verläuft ja die Hydrolyse um so langsamer, je konzentrierter die Lösungen sind, und kommt immer später zum endgültigen Stillstand. Sollte es zutreffen, daß in den bisher nicht untersuchten höheren Konzentrationen, um die es sich hier handelt, in dieser Hinsicht analoge Verhältnisse vorliegen, wogegen allerdings eine kurze Bemerkung FOUSSEREAU's spricht<sup>1)</sup>, daß bei Niederschlagsbildung die Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen abnimmt, dann könnte die dauernde Zunahme der Azidität als Ursache der Abstandsvergrößerung angenommen werden.

<sup>1)</sup> FOUSSEREAU, l. c. S. 386, Fußnote.



Denn bei einer langsamen Zunahme der Azidität ist eine Aufladung der Kolloidteilchen infolge der wachsenden Wasserstoffionenkonzentration durchaus wahrscheinlich<sup>1)</sup>. Zunehmende Aufladung ist aber gleichbedeutend mit Vergrößerung der abstoßenden Kräfte zwischen den Teilchen, so daß sich das neue Gleichgewicht zwischen den abstoßenden und anziehenden Kräften<sup>2)</sup> erst bei größerem Teilchenabstand wieder einstellt. Einige Messungen der Wasserstoffionenkonzentration an der Verdünnungsreihe von Tabelle 2 (nach 248 Tagen) mit Hilfe einer Indikatorenmethode zeigten, daß durchweg ein  $p_H$  von weniger als 2,6 vorhanden war. Elektromotorische Messungen mit der Chinhydronelektrode schienen weiter dafür zu sprechen, daß eine angenäherte Analogie zwischen Abstandsweite und Azidität im obigen Sinne vorhanden sei. Die letzteren Ergebnisse waren jedoch nicht einwandfrei, da diese Methode bei den vorliegenden eisensalzreichen Lösungen zu hohe Werte liefert.

Bisher war nur von spontanen Veränderungen der Schillerschichten die Rede, soweit sie sich bei der Langsamkeit des Reaktionsverlaufs vorläufig überblicken lassen. Es folgen nun noch einige Bemerkungen über experimentell hervorgerufene Veränderungen an Hand verschiedener cursorischer Versuche.

Die Schillerschichten des alten Sols restituierten sich stets nach ihrer Zerstörung durch Umschütteln nach kurzer Zeit. Im Glanz und Ordnung trat hierbei keinerlei merkliche Veränderung ein. Auch die neuen Schillerschichten bildeten sich stets wieder, die Schichtabstände waren ebenfalls die gleichen, aber der Schillerglanz war, teilweise erheblich, vermindert. Auffallend ist die Stabilität der direkt am Gefäßboden ansitzenden Taktoide, die nur durch energisches Schütteln abzulösen sind, während die höheren Schichten viel leichter, zum Teil schon nach geringen Erschütterungen, aufwirbeln. Eine dadurch mögliche „fraktionierte Suspendierung“ führt zu interessanten Beobachtungen. Tabelle 4 enthält solche, die an Schillerschichten der Konzentration 56,6 Millimol von Tabelle 2 gemacht wurden. Diese Schichten bestanden (nach 248 Tagen) aus einem größeren Gebiet in der Mitte des Flaschenbodens von orangegelber Farbe und einer davon getrennten gelbgrünen Randzone. Bei fortgesetztem Durchschütteln und Aufwirbeln änderten sich die Schillernfarben in der angegebenen Weise. Je geringer die Taktosolmenge wurde, — gleichzeitig mit Abnahme der Schichthöhe zerteilten sich

<sup>1)</sup> Vgl. dazu H. FREUNDLICH u. G. LINDAU, Koll.-Ztschr. 44 (1928), 198.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu: H. ZOCHER, l. c. S. 106.

Tabelle 4.

Farbänderung der Schillerschichten bei fortlaufender Suspendierung des gesamten Sediments.

Mittelzone	Randzone
Rötlichgelb II	Gelbgrün II
↓	↓
Gelb II	Grün II, Gelb II
↓	↓
Grüngelb II	Blaugrün II, Gelb II
↓	↓
Sediment fehlt	Rot I, Blaugrün II, Gelb II
	↓
	Sediment fehlt

die Schichten auch in immer mehr scharf abgegrenzte Kolonien (Taktoide) — desto mehr traten zonenweise Farben tieferer Ordnung hervor, die vordem nicht zu sehen waren. Besonders die Ränder der letzten Schillerschichtenreste zeigten einen farbenprächtigen Übergang zu tieferer Ordnung nach Art der NEWTON'schen Ringe. Glanz und Reinheit der Schillerfarben, die in dem betrachteten Taktosol bereits mit der Zeit sehr schlecht geworden waren, nahmen außerdem derart mit abnehmender Schichtmenge zu, daß die letzten Reste durchaus dem besten, überhaupt beobachteten Schillerglanz glichen. Das Auftreten von Farben geringerer Ordnung nach dem Schütteln kann damit erklärt werden, daß innerhalb der Schillerschichten auch Gebiete von geringerem Abstand vorhanden waren, die erst jetzt freigelegt wurden. Vielleicht ist der von vornherein mäßige Glanz in der betrachteten Lösungskonzentration auch auf solche Abstandsverschiedenheiten mit zurückzuführen. Ob die beobachteten Farb- und Glanzveränderungen auch bei den Taktosolen verdünnterer Lösungen eintreten, kann noch nicht gesagt werden, da wir bei den wenigen vorhandenen vorerst ihre natürliche, ungestörte Weiterentwicklung verfolgen wollen.

Daß der Glanz der wieder vollkommen abgesetzten Schillerschichten gegen vorher stark vermindert ist, besitzt folgenden Grund. Gleichzeitig mit der erneuten Sedimentation hat sich die Gesamtmenge des Bodensatzes erheblich vermehrt, und zwar ist jetzt neben und zwischen dem Taktosol eine mehr oder weniger reichliche Menge von nichtschillerndem, rotbraunem Sediment lockeren Charakters abgesetzt. Nach dem Umschütteln und Wiederabsitzen der Taktoide war die vorher immerhin noch einigermaßen getrübe Lösung erheblich klarer geworden.



Daß die gleiche Erscheinung der Sedimentzu- und Glanzabnahme bei den alten Schillerschichten nicht zu beobachten ist, könnte damit zusammenhängen, daß dort die überstehende Flüssigkeit ein stabiles Sol ist.

Bei wiederholtem Suspendieren innerhalb weniger Tage zeigt sich stets wieder die vorhin erwähnte Erscheinung eines höheren und reineren Glanzes bei den direkt am Glase ansitzenden Schillerpartieen.

Die Veränderung von Lösung und Taktosol ist verschieden von der normalen, wenn man beide trennt oder in gewissen anderen Verhältnissen mischt. Von der Konzentration 52,5 Millimol (Tabelle 2) wurde nach einer Alterung auf 120 Tage der größte Teil der überstehenden Lösung (etwa 2 Liter) abgehebert (1), der Rest mit den leicht suspendierbaren Taktoiden ebenfalls gesondert aufbewahrt (2), und schließlich die glänzendsten am Glase haftenden Schillerschichten mit etwas der abgegossenen Hauptlösung (1) vermischt, gleichfalls getrennt stehen gelassen (3). Nach 248 Tagen war der Stand folgender: In (3) war die Farbe in eine reine Mischfarbe aus Grün II, Gelb II, Rot II übergegangen, während sie sich in (2), das die weitaus größere Menge Bodensatz enthielt, kaum verändert hatte. Der Bodensatz besaß einen stumpfen, schmutziggrünen Schiller, der aber geradezu überraschend prächtig und rein Grün II wurde, wenn man den leichtest suspendierbaren Teil aufwirbelte. In der Hauptlösung (1) bildete sich mit der Zeit eine ziemlich ansehnliche weitere Menge rotbraunen Sediments, das aber nur zum geringsten Teil mäßig schillerte. Die Farbe war ein einheitliches tiefes Rot II. Es ist also die Veränderung der Schillerschichten (und zweifellos auch die Veränderung des Hydrolysegleichgewichts) abhängig von dem Vorhandensein und der Beschaffenheit der Bodenphase.

Wenn die Zunahme des Gleichgewichtsabstandes in den Schillerschichten ein Maß für den Fortschritt der Hydrolyse ist, so ist diese am meisten in (1), am wenigsten in (2) weitergegangen. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Menge Bodenkörper in (1) am kleinsten, in (2) am größten war. Wenn dies an sich auf den momentanen Stand der Reaktion auch nicht von Einfluß sein kann (vgl. das weiter oben darüber Gesagte), so ist doch eine Beeinflussung des weiteren Hydrolysenverlaufs durch Abgabe von adsorbiertem, undissoziiertem Salz durchaus wahrscheinlich. Dieser Vorgang braucht nicht mit einer Teilchenvergrößerung, wie sie WAGNER als alleinwirksam annahm, zusammenzuhängen, sondern würde auch bei

gleichbleibender Dispersität des Niederschlags stattfinden müssen, bei abnehmender Dispersität natürlich erst recht. Dadurch wird zwar die Eisenionenkonzentration der Lösung nicht vermehrt, aber deren Absinken erfolgt nicht so rasch wie in der vom Niederschlag ganz oder teilweise befreiten Lösung, so daß die Abstände in der niederschlagreichsten am geringsten bleiben. Es ist allerdings auch nicht ausgeschlossen, daß Unterschiede in der Art des Niederschlags, seiner Dispersität oder seiner chemischen Zusammensetzung die Gründe für die verschiedenen Abstände der Schillerschichten sind. Dabei ist eventuell daran zu denken, daß zwei verschiedene Teilchensorten vorliegen können, was ja dadurch nahegelegt wird, daß ein Teil des Sediments Schillerschichten, der andere Teil, der bekanntlich bei zunehmender Lösungskonzentration an Menge zunimmt, einen mehr flockig anmutenden Niederschlag gibt. Letzterer könnte vielleicht, im Gegensatz zu den vermutlich aus Goethit bestehenden Schillerschichten, ein basisches Chlorid sein, wie es ja BOEHM auch in verschiedenen Niederschlägen nachweisen konnte<sup>1)</sup>.

Einen weiteren Teil der eben betrachteten Schillerschichten ließen wir (ebenfalls nach 248 Tagen) eintrocknen. Dabei verschwand zunächst der Schiller. Nach völliger Austrocknung der übrigbleibenden Gelhaut kehrte er jedoch vollkommen, aber verändert, zurück. Die reflektierte Farbe war jetzt Rot I. Der Ersatz der Zwischenschichtflüssigkeit durch Luft bewirkte also eine Abstandsverminderung der Schichten auf nahezu die Hälfte, die Orientierung der dispersen Phase (in Luft) war aber erhalten geblieben. Daß die Schillerschichten in Luft nicht vollkommen zusammenstürzen, kann vielleicht damit gedeutet werden, daß zwischen den einzelnen Schichten sitzende Kolloidteilchen als Träger wirken. Vermutlich sind die natürlichen Eisenoxydschillerschichten, wie eingangs erwähnt, auf ähnliche Weise aus hydrolysierenden Eisenchloridlösungen entstanden.

Von weit tiefergreifender Bedeutung für die Schillerschichten, als Änderung des Mischungsverhältnisses zwischen Bodensatz und Lösung, ist die absolute Konzentrationsänderung der Mutterlösung. Bei Verdünnung mit destilliertem Wasser bildet sich sofort auf Kosten der Bodensatzmenge ein weißlichtrübes Sol. Bei entsprechend starker Verdünnung, etwa auf das Zwanzigfache, lösen sich die gesamten Schillerschichten zu einem derartigen Sol, aus dem sich nach einigen Monaten ein voluminöser nichtschillernder Bodensatz neu

---

<sup>1)</sup> J. BOEHM, Z. anorg. u. allg. Chem., l. c.



ausscheidet, während die Flüssigkeit farblos und wasserklar wird. Alle Versuche wurden an der bisher stets betrachteten Lösung von 52,5 Millimol Eisenchloridgehalt unternommen. Besonders auffällig war die Sedimentpeptisation bei der 3%igen Lösung (Tabelle 1), die bekanntlich einen reichlichen, groben, gelben Bodensatz besaß. Sofort nach der Verdünnung war das Sediment verschwunden und die vorher klare und optisch vollkommen isotrope Lösung war zu einem stark trüben, bei künstlicher Teilchenorientierung außergewöhnlich stark anisotropen, gelblichweißen Sol geworden.

#### IV.

Dialysiert man fortlaufend eine Eisenchloridlösung, wodurch man sehr rasch zu einem grobteiligen, immer mehr an Chlor verarmenden Sol gelangt, so erhält man kolloide Lösungen, deren Charakter weitgehend von dem der durch langsame Hydrolyse entstandenen verschieden ist. In der Aufsicht sind sie auch sehr trüb, in der Durchsicht aber tiefrot und im übrigen sehr beständig. Wie Tabelle 5 zeigt, liegen sämtliche Konzentrationen an Eisen innerhalb des Gebietes, in dem sich in einer nicht an Chlor verarmten Lösung Schillerschichten bzw. nichtschillernde reichliche Bodensätze gebildet hätten. (Der in der Tabelle angegebene Gehalt an Eisenchlorid ist natürlich nur ein fiktiver und nur zu Vergleichszwecken mit den übrigen Tabellen berechnet. Er ergibt sich aus der tatsächlich vorliegenden Eisenkonzentration für den Fall, daß Chlor in äquivalenter Menge vorhanden wäre.) Wenn die Sole auch größtenteils geschichtet waren, so setzten sie doch nur sehr wenig Bodensatz ab, der sich auch nach einem halben Jahr kaum vermehrt hatte. Hingegen besaß die ursprüngliche, nicht dialysierte, 8,4%ige Ausgangslösung, die also bereits sehr weit von der eigentlichen Schillerkonzentration entfernt war, ein reichliches blaßgelbes, allerdings nicht mehr schlierendes, aber noch aus stark anisotropen Teilchen bestehendes Sediment.

Es ist bemerkenswert, daß diese konzentriertere Lösung sich nach einem halben Jahr lediglich durch Lichteinfluß so tiefgehend verändert hatte, während sich die verdünntere 6,5%ige Ausgangslösung der im Dunkeln stehenden Verdünnungsreihe (Tabelle 1) noch nach 14 Monaten bis auf die Farbe gleich geblieben war.

Selbst bei einem 1½ Jahre alten, gleichartig hergestellten, stabilen Sol (5 Tage Dialyse, ber.: 126 Millimol Eisenchlorid) war keine wesentliche Vermehrung des spärlichen Bodensatzes eingetreten. Es zeigt sich also eindeutig, daß für die Ausbildung von Schiller-

Tabelle 5.  
Fortlaufende Dialyse von Ferrichloridlösungen annähernder „Schiller-Konzentration“,  
(Im Licht stehend.)

Dialysezeit (Tage)	0	1	3	8	15	25	42	69	99
FeCl <sub>3</sub> <sup>1)</sup> in %	8,4	1,54	0,97	1,17	0,67	0,81	0,64	1,23	1,13
FeCl <sub>3</sub> <sup>1)</sup> in μ Mol	530	97,2	60,7	73,7	42,4	50,8	40,1	77,5	71,2
Alter (in Tagen) 202	Sehr klare, isotrope Lösung Reichl. gelb- licher, sandiger B.	Geschichtet., grobteiliges Sol; rotbraun Kein B.	Idem Sehr wenig, feiner B.	Idem geringe Schichtung wenig B.	Idem geringe Schichtung wenig B.	Idem Schichtung wenig B.	(Koag.-Wert: 5–10 μ Mol NaCl) Idem fast homogen sehr wenig B.	Idem fast homogen flockiger B.	Idem homogen reichlich flockiger B.
334	unverändert	Rotbraune, grobteilige Sole			tiefrotes, homogenes Sol			homogene Sole viel voluminös flockiger B.	
		kein B.	sehr wenig B.	etwas mehr B.	wenig B.	wenig B.	wenig B.	flockiger B.	

<sup>1)</sup> Die angegebenen Konzentrationen für FeCl<sub>3</sub> beziehen sich auf den fiktiven Fall, daß die dem analytisch ermittelten Fe-Gehalt äquivalente Menge an Cl noch vorhanden wäre.



schichten nicht allein eine kritische Eisenkonzentration genügt, sondern daß außerdem auch die Chlormenge oder die im vorliegenden Fall mit ihr symmetrisch wechselnde Wasserstoffionenkonzentration von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sehr wahrscheinlich ist jeder dieser beiden Faktoren an sich wichtig, indem das Chlor an der Bildung des anisotropen Reaktionsproduktes reaktionskinetisch beteiligt ist, die Wasserstoffionenkonzentration aber die für die hohen Abstände notwendige Aufladung entscheidend beeinflußt.

## V.

Es besteht noch die Frage, ob die Bildung der Schillerschichten ausschließlich an die langsame Hydrolyse von vornherein unveränderter neutraler Eisenchloridlösungen gebunden ist. Denn bekanntlich fanden sich die ersten Schillerschichten in einem vermutlich GRAHAM'schen Sol. Zu einer vorläufigen Untersuchung dieses Punktes wurde ein Sol nach der GRAHAM'schen Methode dargestellt und undialysiert einer langsamen Alterung überlassen. In dem Sol bestand demnach das ursprüngliche Verhältnis  $1\text{Fe}/3\text{Cl}$  und die Konzentration entsprach einer Eisenchloridlösung, in der man noch Sedimente zu erwarten hat. Tatsächlich trübte sich das Sol bereits nach kurzer Zeit — es alterte im Tageslicht — dann trat Schichtung ein, und nach 340 Tagen hatte sich ein reichlicher, gelbbrauner Bodensatz abgesetzt. Das überstehende Sol war in der Durchsicht wieder sehr klar und von gelbroter Farbe. Daß dieses Sediment etwa nicht ein gewöhnliches Koagulat darstellte (hervorgerufen vielleicht durch das nicht wegdiagnostizierte Ammonchlorid) geht daraus hervor, daß es sich bei Verdünnung mit destilliertem Wasser momentan auflöste. In diesem Verhalten erinnerte es stark an die echten Hydrolysesedimente. Anderweitige Untersuchungen zeigten zudem, daß auch dieser Bodensatz aus stark anisotropen Teilchen bestand. Bemerkenswert ist, daß das  $p_H$  dieses Sols ebenfalls unter 2,6 lag.

Nach einer wenig intensiven, kalten Dialyse von 3 Tagen (sofort nach der Herstellung) war der Charakter des Sols so weitgehend verändert, daß sich weder eine Trübung noch viel weniger ein Bodensatz nach Ablauf der gleichen Zeit zeigten. Teile des Ausgangssols, die successive bis zu 2 Monaten dialysiert wurden, verhielten sich bei der darauffolgenden natürlichen Alterung gleichartig, wenn man von koagelartigen, als isotrop erkannten Bodensätzen absieht, die in den übertrieben dialysierten auftraten.

Diese Beobachtung läßt es als durchaus möglich erscheinen, daß sich auch in GRAHAM'schen Solen, falls ihre Dialyse flüchtig

genug ist, bei geeigneter Konzentration Schillerschichten ausbilden. Es liegt nahe anzunehmen, daß in diesem Falle die Taktoide sich nicht direkt aus der von vornherein kolloiden Phase selbst entwickeln, sondern aus dem Rest echtgelösten hydrolysierenden  $\text{FeCl}_3$ , das noch im Sol verblieben ist. Dieses wird vielleicht allmählich noch durch Nachlieferung von Salz bzw. Ionen aus der kolloiden Phase vermehrt bzw. langsam aus ihr ergänzt.

Einiges spricht dafür, daß in dem bewußten alten Sol die Schillerschichten auf diese Weise seiner Zeit entstanden sind, sie also letzten Endes auch nur einer langsamen Eisenchloridhydrolyse ihre Bildung verdanken. So ist vor allem der hohe Chlorgehalt des Sols, das nach BOEHM<sup>1)</sup> basisches Chlorid enthält, auffallend. Im Verhältnis zur Eisenkonzentration ergibt sich nahezu eine summarische Formel von  $1 \text{ Fe} + 2 \text{ Cl}$  (Tabelle 6). Weiterhin bemerkenswert ist die beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration. Wie bei den Schillerschichtensolen lag das  $p_H$  unter 2,6.

Tabelle 6.

Analyse des alten „Schiller“- und neuen Grahamsols.

Sol	Dialysezeit (in Tagen)	% Fe	% Cl	$\frac{\text{Cl}}{\text{Fe}} \cdot 1,575$
Neues Grahamsol . .	0	1,352	2,576	3,00
Neues Grahamsol . .	3	0,635	0,276	0,685
Oberflächenschicht des 20 Jahre alten „Schil- ler“-Sols . . . . .	?	3,728	4,300	1,815

## VI.

Die Auffindung der neuen Schillerschichten scheint uns in zweierlei Hinsicht bedeutungsvoll zu sein. Einmal gibt uns die Methode ihrer Darstellung die Möglichkeit an die Hand, diese Taktoide in größeren Mengen herzustellen und des genaueren auf die Größe und Natur der Kräfte zwischen den Kolloidteilchen zu untersuchen. Vom chemischen Standpunkt aus dürften sie für das Problem der langsamen Hydrolyse von Wichtigkeit sein.

Den Mechanismus dieser Reaktion versuchte man bisher, wie wir bereits erwähnten, ausnahmslos durch das eingehende Studium der sehr stark verdünnten, im Falle des Eisenchlorids z. B. höchstens 10 millimolaren Lösungen zu erkennen. In diesen Konzentrationen

<sup>1)</sup> I. BOEHM, Z. anorg. u. allg. Chem., l. c.



hat man allerdings den Vorteil einigermaßen homogener Systeme, in denen zudem der Reaktionsverlauf beschleunigt vor sich geht. Es war aber bisher nicht möglich, dem Kern des Problems, der Frage nach der Konstitution der Reaktionsprodukte oder Zwischenprodukte, wesentlich näher zu kommen. Mit Hilfe der „Differential-ultrafiltration“ gelang es zwar HEYMANN, interessante und wesentliche Beobachtungen über die Veränderung im Eisen- und Chlorgehalt der „Mizellen“ zu machen. Aber auch diese Methode erlaubt nicht, bis an die stöchiometrisch zweifellos einfach gebauten Teilchenelemente der dispersen Phase heranzukommen, da sie, (wenigstens bis heute) eine Anzahl unbekannter Faktoren — z. B. Menge der im Ultrafiltrerrückstand vorhandenen adsorptiv, kapillar oder andersartig gebundenen konzentrierten Salzlösung, nicht ausschließen kann. — Hier scheinen uns die Schillerschichten, wie überhaupt die gesamten bei der langsamen Hydrolyse entstehenden Sedimente den Schlüssel zum weiteren Vordringen zu geben. Denn bei ihnen haben wir es mit definierten und, gegenüber den Ataktosolteilchen, leicht isolierbaren Reaktionsprodukten zu tun. Zudem sind sie kristallin. Einige Versuche, die liebenswürdigerweise Herr Dr. BREDIG am hiesigen Institut ausführte, zeigten, daß die Schillerschichten gute und linienreiche Röntgeninterferenzen ergeben. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß die Mehrzahl der in einem reinen Goethitdiagramm (nach BOEHM<sup>1)</sup>) vorhandenen Interferenzstreifen in Anordnung und Intensität nahezu übereinstimmend sich vorfanden. Einige Linien jedoch wichen etwas ab. Außerdem war stets noch eine Anzahl weiterer Interferenzstreifen vorhanden, die vielleicht auf das Vorhandensein verschiedener Eisenverbindungen nebeneinander in den untersuchten Substanzproben schließen lassen. Auf die Angabe spezieller Resultate müssen wir vorläufig noch verzichten. Es steht jedoch außer Zweifel, daß die allgemeine und speziell die röntgenographische Untersuchung der Reaktionsprodukte, die in Eisenchloridlösungen von etwa 5—500 Millimol Salzgehalt auftreten, uns interessante Einblicke in den Mechanismus der langsamen Hydrolyse gestatten wird.

#### Zusammenfassung.

1. Die langsame Hydrolyse liefert nach einer gewissen Zeit, die mit abnehmender Konzentration bis zu Jahren zunimmt, in Lösungen von rund  $\frac{1}{10}$  bis über 8% Eisenchloridgehalt anisotrope Sedimente

<sup>1)</sup> I. BOEHM, Z. Kristallogr, l. c.

von in gleicher Richtung abnehmendem Solcharakter. Zwischen  $\frac{1}{3}$  und 1% haben diese die Eigenschaften eines Taktosols vom Typus der ZOCHER'schen Eisenoxydsolschillerschichten.

2. Die Entwicklung dieser neuen Schillerschichten, deren Glanz und Reinheit an nichtschillerndem Sediment mit wachsender Verdünnung der Ausgangslösung zunehmen, erfolgt im diffusen Tageslicht rascher. Auch mäßige Temperaturerhöhung vermag sie unter gewissen, noch nicht abgegrenzten Bedingungen erheblich zu beschleunigen.

3. Die Taktosole erleiden eine zeitliche Veränderung, indem die Periode der Schichtung stetig zunimmt, die Schillerfarben also, bis zu einem teilweise angedeuteten Maximalabstand, immer höheren Ordnungen zustreben. Gleichzeitig nimmt der Glanz des Schillers, wenn auch nicht in einzelnen mechanisch freigelegten Sedimentpartieen, so doch im Gesamteffekt ab.

4. Bei Verdünnung mit Wasser peptisieren sich die Schillerschichten sofort zu einem trüben, bei Orientierung der Teilchen anisotropen Sol. Wird die ursprüngliche Eisenchloridlösung, wenn auch nur mäßig, dialysiert, so unterbleibt die Ausbildung des Taktosols.

5. Verschiedene Beobachtungen lassen vermuten, daß Wasserstoffionen- und Chlorkonzentration maßgeblich für Bildung und Veränderung der Schillerschichten sind.

6. Es zeigt sich, daß auch in nicht dialysierten, GRAHAM'schen Solen stark accidentell doppelbrechende Sedimente auftreten können.

**Berlin-Dahlem,** Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1929.



## Über die Bildungswärmen und die Konstitution von Cobalt(II)-Halogenidverbindungen mit Aminen.

Von W. HIEBER und F. MÜHLBAUER.

Mit 3 Figuren im Text.

Das umfassende, systematisch weitgehend durchforschte Gebiet der Metallsalzverbindungen mit organischen Molekülkomponenten ist in quantitativ-energetischer Hinsicht noch kaum bearbeitet worden, obwohl diese Aufgabe seit langem verlockend und besonders vielseitig ist, angesichts der sehr großen systematischen Variationsmöglichkeiten, die sich durch geeignete Wahl der anorganischen und insbesondere der organischen Molekülkomponenten bieten. Aber es erscheint zurzeit höchstens für Teilgebiete aussichtsreich, die Affinitäten organischer Verbindungen, wie Aminen, Alkoholen, Phenolen u. a. zu Salzen durch Gleichgewichtsmessungen zu bestimmen.<sup>1)</sup> Diese Sachlage bringt es im wesentlichen mit sich, daß es auch nicht in entfernt gleichem Maße möglich ist, die Anschauungen über die Ursache der auffallend verschiedenen Stabilitätsverhältnisse anorganisch-organischer Molekülverbindungen auf energetischer Grundlage zu präzisieren, wie dies namentlich Dank der Experimentalarbeiten von W. BILTZ<sup>2)</sup>, G. F. HÜTTIG und deren Mitarbeitern, bei Komplexverbindungen, die wie die Ammoniakate der tensi-eudiometrischen Methodik zugänglich sind, der Fall ist.

Die Arbeit wurde daher thermochemisch begonnen, indem zunächst die Bildungswärmen von Kobalt(II)-halogeniden mit Aminen gemessen wurden. Dies war in ziemlich glatt verlaufenden Reaktionen mit Hilfe des BUNSEN'schen Eiskalorimeters möglich, das mit geringen Substanzmengen brauchbare Messungen durchzuführen gestattet und zudem den besonderen Vorzug besitzt,

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. SIMON u. R. GLAUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 177 und die dort zitierte Literatur.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. Mitarbeiter, „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre“. Literaturübersicht bei W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 93ff.; 50. Abhandlung l. c. **176** (1928), 121.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 186.

daß Reaktionen, die mit kleiner Wärmeentwicklung oder geringer Geschwindigkeit vor sich gehen, gemessen werden können. Die Bildungswärmen ergaben sich als Differenzen der Lösungswärmen der entsprechenden Komponenten in verdünnter Salzsäure nach der weiter unten näher dargelegten Arbeitsweise.

### I. Darstellung der Präparate.

Um vergleichbares Material zu erhalten, wurden die Kobalt (II)-halogenid-Verbindungen von Anilin, Pyridin, Hydrazin, Äthylendiamin und o-Phenylendiamin dargestellt. Im folgenden werden über die Präparate, soweit sie in der Literatur nicht bekannt sind oder die eingeschlagene Arbeitsweise nicht beschrieben ist, kurze Bemerkungen vorausgeschickt. Völlige Reinheit der Substanzen ist unbedingtes Erfordernis für die vorzunehmenden kalorimetrischen Messungen. Insbesondere müssen sie wasserfrei sein, was stets durch Erhitzen in der Trockenpistole bei vermindertem Druck und unter Verwendung von Phosphorpentoxyd als Trockenmittel erreicht wurde.

#### Kobalt (II)-chlorid-Verbindungen.

Wasserfreies Kobalt(II)-chlorid wird in üblicher Weise aus dem Hexahydrat dargestellt, das zunächst bei mäßiger Temperatur weitgehend, sodann im Trockenschrank bei 140° und zuletzt in der Trockenpistole über  $P_2O_5$  völlig entwässert wird.

Tri-äthylendiamin-Kobalt (II)-chlorid,  $CoCl_2 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$ . Zu einer Lösung von 3 Mol Äthylendiamin-monohydrat in absolutem Alkohol läßt man in einer Stickstoffatmosphäre eine absolut-alkoholische Lösung von etwas weniger als 1 Mol wasserfreiem  $CoCl_2$  tropfenweise unter gutem Umschütteln einfließen. Die sofort ausfallende gelbe, in gut ausgebildeten Nadeln kristallisierende Substanz enthält 1—1,5 Mol Wasser, das erst nach mehreren Stunden im Vakuum bei 140° (Xylol) unter Verwendung von  $P_2O_5$  entfernt wird. Die wasserfreie Substanz ist gelbbraun und mikrokristallin.

7,648 mg Subst.: 3,860 mg  $CoSO_4$ . — 0,1540 g Subst.: 0,1428 g  $AgCl$ . — 4,187 mg Subst.: 0,987  $cm^3$   $N_2$  (750 mm, 21°).

Ber. Co 19,04, Cl 22,89, N 27,12.

Gef. „ 19,22, „ 22,94, „ 27,01.

Mono-äthylendiamin-Kobalt(II)-chlorid,  $CoCl_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$ . Die Verbindung entsteht aus der absolut-alkoholischen Lösung der Komponenten, Äthylendiamin-monohydrat und wasserfreies  $CoCl_2$ , unter Verwendung der 5—10fach molekularen Menge des Salzes.



Die Substanz wird bei  $111^{\circ}$  neben  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknet. Grünes Pulver, das sich in feuchtem Zustand an der Luft oxydiert, trocken weniger sauerstoffempfindlich, aber sehr hygroskopisch ist. Die Analysen zeigen stets, daß die Substanz durch basisches Salz verunreinigt ist; sie enthält jedoch auf 1 Mol  $CoCl_2$  genau 1 Mol Äthylendiamin ( $Cl:en = 2:1$ ).

0,2898 g Subst.: 0,2449 g  $CoSO_4$ . — 0,4236 g Subst.: 0,6176 g  $AgCl$ . — 3,450 mg Subst.: 0,431  $cm^3$   $N_2$  ( $24^{\circ}$ , 756 mm). — Co 32,14%, Cl 36,07%, N 14,29%.

Hiernach verhalten sich  $Co:Cl:en^1) = 1:1,866:0,935$ ; d. h. die Substanz ist durch basisches Salz verunreinigt und enthält 96,50%  $CoCl_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$  und 3,50%  $Co(OH)_2$ . Auch bei Änderung der Darstellungsbedingungen konnte kein besseres Präparat erhalten werden.

o-Phenylendiamin-Kobalt(II)-chlorid,  $CoCl_2 \cdot C_6H_4(NH_2)_2$ . Die bereits früher<sup>2)</sup> erwähnte Verbindung wird am besten in Stickstoffatmosphäre aus der absolut-alkoholischen Lösung der Komponenten bei Anwesenheit der 3fach molekularen Menge  $CoCl_2$  dargestellt. Tiefgrünes bzw. blaugrünes Pulver, das im Vakuum bei  $111^{\circ}$  getrocknet wird. Die Substanz ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, namentlich wenn sie noch alkoholflecht ist. Unter dem Mikroskop kleine regelmäßige Sechsecke.

0,1820 g Subst.: 0,2188 g  $AgCl$ .  
Ber. Cl 29,82, gef. Cl 29,71.<sup>3)</sup>

#### Kobalt(II)-bromid-Verbindungen.

Wasserfreies Kobalt(II)-bromid wird in analoger Weise wie das  $CoCl_2$  aus dem Hexahydrat durch anfänglich gelindes, schließlich stärkeres Erhitzen bis  $140^{\circ}$  erhalten.

Di-Anilin-Kobalt(II)-bromid,  $CoBr_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ . Aus der absolut-alkoholischen Lösung der Komponenten unter Verwendung eines Überschusses des Salzes. Kornblumenblaue, seidenglänzende Nadeln oder Rechtecke, die unter Rotfärbung Alkohol anlagern.

0,4072 g Subst.: 0,1545 g  $CoSO_4$ . — 0,3296 g Subst.: 0,3054 g  $AgBr$ .  
Ber. Co 14,56, Br 39,49; Gef. Co 14,43, Br 39,43.

Di-Pyridin-Kobalt(II)-bromid<sup>4)</sup>,  $CoBr_2 \cdot 2C_5H_5N$ . Wasserfreies  $CoBr_2$  oder auch das Hexahydrat wird in Alkohol gelöst und

<sup>1)</sup> en = Äthylendiamin.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung 1, S. 102.

<sup>3)</sup> Co-Wert vgl. l. c.

<sup>4)</sup> Die Tetra-Pyridin-Verbindung wurde bereits von H. GROSSMANN, Ber. 37 (1904), 1256, beschrieben; die Isolierung einer Hexa-Pyridinverbindung gelingt unter gewöhnlichen Bedingungen nicht.

mit etwas weniger als 2 Mol Pyridin versetzt. Unter dem Mikroskop unregelmäßige, nadelförmige Kristalle von leuchtend-blauer Farbe.

0,3854 g Subst.: 0,1602 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3493 g Subst.: 0,3458 g AgBr.  
Ber. Co 15,65, Br 42,42; Gef. Co 15,81, Br 42,13.

Di-Hydrazin-Kobalt(II)-bromid,  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ . Die Verbindung wird vorteilhafter als nach H. FRANZEN und O. v. MAYER<sup>1)</sup> aus einer kalten, konzentriert-wäßrigen Lösung von  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Hydrazinhydrat (2 Mol) dargestellt. Ein Überschuß an Hydrazinhydrat ist möglichst zu vermeiden, da sich hierbei undefinierte Produkte bilden; bei Verwendung verdünnterer Lösungen tritt teilweise Hydrolyse ein. Bei nachträglichem Verdünnen des so erhaltenen, dicken Kristallbreis setzt sich die Verbindung als hellrosa gefärbtes, äußerst fein kristallines Pulver ab.

0,2558 g Subst.: 0,1404 g  $\text{CoSO}_4$  — 0,1976 g Subst.: 0,2614 g AgBr.  
Ber. Co 20,86, Br 56,54; Gef. Co 20,88, Br 56,30.

Tri-Äthylendiamin-Kobalt(II)-bromid,  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  entsteht wie die analoge Chloridverbindung aus den absolut-alkoholischen Lösungen der Komponenten unter Ausschluß des Luftsaurestoffs. Blaß-rötlichgelbe, wohlausgebildete Nadeln, die nach mehrstündigem Erhitzen im Vakuum bei 140° ihr Kristallwasser verlieren und dabei etwas dunkler werden.

0,3856 g Subst.: 0,1484 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,2662 g Subst.: 0,2486 g AgBr.  
Ber. Co 14,79, Br 40,08; Gef. Co 14,64, Br 40,02.

Tri-Äthylendiamin-di-Kobalt(II)-bromid,  $\text{CoBr}_2 \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . Aus der absolut-alkoholischen Lösung der äquimolekularen Mengen der Komponenten unter peinlichstem Sauerstoffausschluß. Trocknen neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 111° wie sonst. Blaß-grünes, sehr wasserempfindliches Pulver.

0,2630 g Subst.: 0,1316 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,1536 g Subst.: 0,1876 g AgBr. —  
4,509 mg Subst.: 0,540 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (755 mm, 20°).  
Ber. Co 19,10, Br 51,77, N 13,61.  
Gef. „ 19,03, „ 51,98, „ 13,89.

### Kobalt(II)-jodid-Verbindungen.

Wasserfreies Kobalt(II)-jodid<sup>2)</sup> erhält man am vorteilhaftesten durch Entwässern des Hexahydrates bei 130°. Das Hexahydrat selbst stellt man aus wäßriger Jodwasserstoffsäure und über-

<sup>1)</sup> H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 270.

<sup>2)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. V, 1, 264. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 35.



schüssigem Kobaltkarbonat dar. Die so erhaltene Lösung wird über Kobaltkarbonat filtriert und das klare Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Graphitartige, schwarze Masse, die sich mit der Farbe der Kobaltsalze klar in Wasser löst und eingeschmolzen unbeschränkt haltbar ist. An der Luft zieht das Salz äußerst begierig Wasser an und wird nach und nach oxydiert.

Zersetzte Präparate, die sich in Wasser nicht restlos lösen und freies Jod enthalten, lassen sich leicht regenerieren, indem man zunächst wie oben die wäßrige Lösung durch Kobaltcarbonat filtriert, das ausgeschiedene Jod mit wenig Quecksilber entfernt, eindampft und entwässert.

Di-Anilin-Kobalt(II)-jodid,  $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , kristallisiert aus der alkoholischen Lösung der Komponenten in tief grünblauen, seidenglänzenden, langgestreckten Rechtecken.

0,2632 g Subst.: 0,0810 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3962 g Subst.: 0,3716 g AgJ.

Ber. Co 11,82, J 50,83; Gef. Co 11,71, J 50,70.

Die Di-Anilin-Verbindungen der Kobalt(II)-halogenide besitzen die Fähigkeit Alkohol anzulagern; diese ist beim Jodid nur sehr schwach, mehr beim Bromid und am meisten beim Chlorid<sup>1)</sup> ausgeprägt. Die Verbindungen werden hierbei rot, eine Farbveränderung, die bei den kornblumenblauen Chlor- und Bromverbindungen besonders auffallend ist. Der Kristallalkohol wird entsprechend mehr oder weniger leicht an der Luft oder beim Trocknen in der Pistole abgegeben.

Hexa-Pyridin-Kobalt(II)-jodid,  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , entsteht aus der alkoholischen Lösung der Komponenten bei Verwendung eines Überschusses an Pyridin, oder auch durch direktes Übergießen und Aufkochen des Jodids mit Pyridin. Grobkristalline unregelmäßige Blättchen, die an der Luft Wasser anziehen und langsam Pyridin verlieren. Die Substanz ist am Tageslicht tiefgrün, am künstlichen Licht intensiv violett.

0,4754 g Subst.: 0,0930 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3940 g Subst.: 0,2354 g AgJ.

Ber. Co 7,49, J 32,26; Gef. Co 7,44, J 32,30.

Di-Pyridin-Kobalt(II)-jodid,  $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Aus der alkoholischen Lösung der Komponenten bei Anwendung von 2—4 Mol Pyridin. Blaugrüne nadel- oder blättchenförmige Kristalle. Die Tetrapyridinverbindung wurde nicht erhalten.

0,3210 g Subst.: 0,1047 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,2742 g Subst.: 0,2720 g AgJ.

Ber. Co 12,52, J 53,92; Gef. Co 12,41, J 53,62.

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. V, 1, 290. E. LIPPMANN u. G. VORTMANN, Ber. 12 (1879), 79.

Tri-Äthylendiamin-Kobalt (II)-jodid,  $\text{CoJ}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ .  
Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von  $\text{CoJ}_2$  läßt man unter peinlichstem Sauerstoffausschluß und kräftigem Schütteln in Alkohol gelöstes Äthylendiaminmonohydrat zutropfen. Bald scheidet sich die gelbe, in Nadeln kristallisierende Substanz ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther bei  $140^\circ$  getrocknet wird.

0,3684 g Subst.: 0,1140 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3706 g Subst.: 0,3498 g AgJ.  
Ber. Co 11,97, J 50,71; Gef. Co 11,77, J 51,02.

Co (II)-Jodidverbindungen mit weniger als 3 Mol Äthylendiamin oder mit Hydrazin konnten nicht erhalten werden.

## 2. Übersicht über die Cobalt (II)-halogenid-Verbindungen mit Aminen.

In der folgenden Tabelle sind die beschriebenen und die aus der Literatur bekannten Kobalt (II)-Halogenidverbindungen mit den genannten Aminen nach der Zahl der an 1 Molekül Salz gebundenen Aminmoleküle geordnet.

Tabelle 1.

Anzahl Mol. Amin auf 1 Mol. Metallsalz	Verbindungen
1	$\text{CoCl}_2 \cdot 1 \text{ o-phen}^1)$ $\text{CoCl}_2 \cdot 1 \text{ en}$
1,5	$\text{CoBr}_2 \cdot 1,5 \text{ en}$
2	$\text{Co}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})_2 \cdot 2 \text{ Pyr}^2)$ $\text{Co}[\text{Cl}^3), \text{Br}, \text{J}]_2 \cdot 2 \text{ Anilin}$ $\text{Co}(\text{Cl}, \text{Br})_2 \cdot 2 \text{ Hydrazin}^4)$
3	$\text{Co}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})_2 \cdot 3 \text{ en}$
4	$\text{Co}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})_2 \cdot 4 \text{ o-phen}^1)$ $\text{Co}(\text{Cl}, \text{Br})_2 \cdot 4 \text{ Pyr}^2)$
6	$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{ Pyr}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ o-phen}^1)$

Abkürzungen: o-phen = o-Phenylendiamin.

en = Äthylendiamin.

Pyr = Pyridin.

Darnach sind besonders häufig Verbindungen mit 2 und 4 Mol Amin (13 unter 21 Fällen). Die Statistik ändert sich aber sofort, sobald man unter Berücksichtigung der K.-Z.<sup>5)</sup> in den Verbindungen mit 2 Mol Pyridin oder Anilin die Aminmoleküle mitsamt den Halogen-

<sup>1)</sup> W. HIEBER, CL. SCHLIESZMANN u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 89.

<sup>2)</sup> l. c., Anm. 4, S. 99.

<sup>3)</sup> l. c., Anm. 1, S. 101.

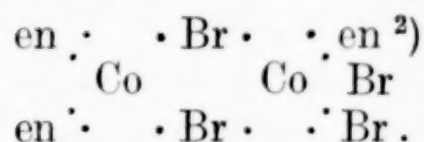
<sup>4)</sup> l. c., Anm. 1, S. 100.

<sup>5)</sup> K.-Z. = Koordinationszahl.



atomen an das Metallatom bindet, dem also die K.-Z. 4 zukommt<sup>1)</sup>. Hierdurch erhöht sich auf Kosten der Fälle mit der Mol-Zahl 2 die Zahl derjenigen mit der K.-Z. 4; und entsprechend erhöht sich die Zahl der Fälle mit der K.-Z. 6, wenn die Verbindungen mit 4 o-Phenylendiamin und 4 Pyridin zu den Anlagerungsverbindungen gezählt werden. Die WERNER'schen Zahlen 4 und 6 erscheinen aber noch weit mehr bevorzugt, wenn man berücksichtigt, daß die Salze mit 3 Mol Äthylendiamin Einlagerungsverbindungen sind, in denen das Äthylendiamin koordinativ zweiwertig fungiert (Ring-schluß), und daß ebenso die Salze mit 2 Mol Hydrazin zyklisch gebundenes Hydrazin enthalten (Dreiring) und somit auch Anlagerungsverbindungen mit der K.-Z. 6 darstellen. Letzteres ergibt sich, wie später (S. 116) gezeigt wird, besonders deutlich energetisch aus den Bildungswärmen dieser Verbindungen.

Es bleiben somit nur noch die drei Fälle mit 1 und 1,5 Mol Amin übrig, von denen die beiden „en“-Verbindungen jedenfalls koordinativ zweiwertiges Diamin enthalten. Die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 1 \text{ en}$  gehört somit auch zur Gruppe der Salze mit der K.-Z. 4; für die Verbindung  $\text{CoBr}_2 \cdot 1,5 \text{ en}$  legt sich die folgende mehrkernige Struktur mit zwei koordinativ 6wertigen Kobaltatomen nahe:



Vielleicht ist sogar die Verbindung mit 1 Mol o-Phenylendiamin der Klasse mit der K.-Z. 4 zuzuordnen, oder es liegt hier eine Anlagerungsverbindung mit der K.-Z. 3 vor.

Die prinzipielle Möglichkeit der Existenz von noch anderen Verbindungen ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, nur ist ihre Darstellungsweise noch unbekannt, da meistens nur in Lösung gearbeitet werden kann. Salze, die in Lösung keine oder nur wenige Moleküle Amin addieren, vermögen unter Umständen im festen Zustand bei Einwirkung von Amindampf bestimmten Drucks und bestimmter Temperatur noch eine ganze Anzahl von Verbindungen anderer Zusammensetzung zu bilden, ähnlich wie dies W. BILTZ bei den Ammoniakaten in sehr vielen Fällen gezeigt hat. Das Vorherrschen von Verbindungstypen der genannten Art steht aber zweifellos fest. So erscheint es typisch, daß es nicht gelang, die

<sup>1)</sup> Wie bei den Diaminen nach W. BILTZ u. B. FETKENHEUER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 97.

<sup>2)</sup> Jede Koordinationsstelle ist durch einen Punkt bezeichnet.

in der Literatur<sup>1)</sup> mehrfach genannte Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 1 \text{ Pyr}$  durch thermischen Abbau der Di- oder Tetraverbindung zu isolieren; es liegt vielmehr ganz offensichtlich ein zufälliges Gemenge von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ Pyr}$  vor. Diese Monopyridinverbindung ist somit aus der Literatur zu streichen.

Überraschend und zunächst unverständlich ist die Tatsache, daß unter normalen Bedingungen keine Salzverbindungen mit mehr als 2 Mol Anilin und Hydrazin zu existieren scheinen; ebenso, daß eine Verbindung mit 6 Mol Pyridin nur vom  $\text{CoJ}_2$ , nicht vom  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  erhalten wird und ähnliches. Es ist zu hoffen, daß diese Tatsache später auf energetischer Grundlage ihre Erklärung findet (S. 118). Verbindungen mit 6 Mol Pyridin sind z. B. mitunter in Pyridinlösungen von Salzen bei tieferen Temperaturen nachgewiesen<sup>2)</sup>.

Charakteristisch ist schließlich das Verhalten der Komplexe gegen gasförmiges Ammoniak, das in allen Fällen unter Verdrängung des betreffendenamins rasch zersetzt, mit Ausnahme bei den Äthylendiaminkomplexen, die völlig indifferent gegen  $\text{NH}_3$ -Gas sind. Offenbar übertreffen also nur die letzteren die Ammoniakate erheblich an Beständigkeit. Ähnlich ist das Verhalten der Verbindungen gegen Wasser, das in größerer Verdünnung, außer bei den Triäthylendiaminsalzen, stets unter Abspaltung von Amin und nachfolgender Hydrolyse einwirkt. Die Fähigkeit der betreffenden Aminsalzverbindungen, Ammoniak zu binden, wurde bereits früher<sup>3)</sup> zur Konstitutionsermittlung herangezogen.

### 3. Die kalorimetrischen Messungen.

Es wurde prinzipiell so vorgegangen, daß man zunächst die Lösungswärmen der reinen Komponenten, Metallsalz und Amin, dann die des Komplexes in verdünnter Salzsäure maß. Ist  $L_S$  die Lösungswärme des Salzes,  $L_A$  die des Amins,  $L_K$  die des Komplexes, so gilt für  $Q$ , die gesuchte Bildungswärme aus den Komponenten:

$$Q = L_S + L_A - L_K.$$

Voraussetzung hierfür ist, daß man nach der Lösung der beiden Komponenten und des Komplexes zu gleichen Endzuständen

<sup>1)</sup> F. REIZENSTEIN, Z. anorg. Chem. 11 (1896), 255; Lieb. Ann. 282 (1894), 275.

<sup>2)</sup> So bei  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{MgBr}_2$  u. a. vgl. KAHLENBERG u. BREWER, Journ. Phys. Chim. 12 (1908), 287; SPACU, Chem. Zbl. 1922, I, 313; 1922, III, 1045.

<sup>3)</sup> W. HIEBER, C. SCHLIESZMANN u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 92.



kommt. Um dies zu erreichen, wurden zum Lösungsmittel Zusätze gegeben; entweder beim Salz die entsprechende Menge Amin oder beim Amin eine äquivalente Menge des entsprechenden Salzes. Ist die Säure, worauf stets zu achten ist, in so großem Überschuß zugegen, daß völlige Zersetzung des Komplexes unter Entstehung des betreffenden Aminsalzes stattfindet, so sind, wie besondere Versuche ergaben, die Zusätze praktisch von geringer Bedeutung (vgl. unten, Tab. 2, S. 109 ff.).

### Apparatur und Arbeitsmethodik.

Das Eiskalorimeter entsprach im wesentlichen den Anordnungen von C. DIETERICI<sup>1)</sup> und J. PRECHT<sup>2)</sup>. Die Dimensionen waren so gehalten, wie sie bei STOCK-STÄHLER<sup>3)</sup> angegeben sind; ein anderer Apparat war in noch etwas größerem Maßstab hergestellt. Zur guten Isolierung wurde der Kunstgriff BOYS<sup>4)</sup> angewandt, der darin besteht, das Kalorimetergefäß mit einem Luftmantel zu umgeben. Es erwies sich als notwendig, die zu diesem Zweck dienende Luftglocke (*g*) direkt mit dem Reaktionsrohr des Kalorimeters zu verschmelzen. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft gelingt es so mit Sicherheit, alle äußeren Einflüsse auf ein

Minimum zu beschränken und den Gang des Calorimeters beliebig herabzudrücken. Der BOYS'sche Luftmantel ersetzt insbesondere in jeder Hinsicht vollkommen den von J. PRECHT empfohlenen Vakuummantel, der andererseits nach unseren Erfahrungen große technische Schwierigkeiten und mitunter sogar Unbequemlichkeiten im Betrieb — allzu langsamer Temperaturengleich nach Erzeugung eines neuen Eiskerns — mit sich bringt. Zum Unterschied von den beschriebenen Anordnungen wurde das Capillarrohr (*K*) direkt an das Seitenrohr des Calorimeters angeschmolzen, was sich als sehr vorteilhaft erwies. Am Ende der Capillare befand sich die Saugspitze nach SCHULLER und WARTHA. Durch Änderung der Höhenlage

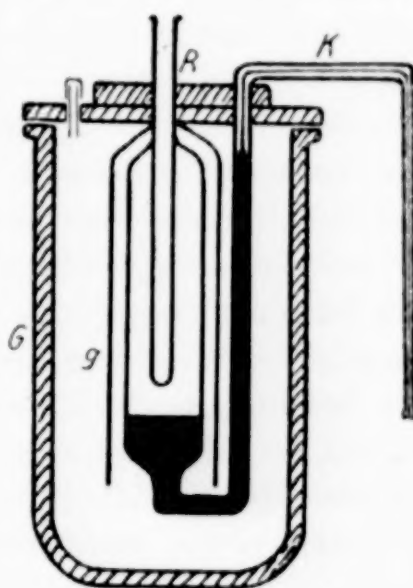


Fig. 1.



Fig. 2.

was sich als sehr vorteilhaft erwies. Am Ende der Capillare befand sich die Saugspitze nach SCHULLER und WARTHA. Durch Änderung der Höhenlage

<sup>1)</sup> C. DIETERICI, Ann. d. Phys. (4) **12** (1903), 16; **16** (1905), 593.

<sup>2)</sup> J. PRECHT, l. c. **21** (1906), 596. Vgl. ferner die von W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 95, beschriebene Anordnung. Die im folgenden gemachten Angaben betreffen in der Hauptsache neue, von uns vorgenommene apparative Abänderungen und experimentelle Maßnahmen, die sich nach unseren Erfahrungen als wesentlich oder besonders vorteilhaft erwiesen haben.

<sup>3)</sup> A. STOCK u. A. STÄHLER, Arbeitsmethoden, 1. Aufl. (1913), Bd. III, 1. Hälfte, S. 631.

<sup>4)</sup> BOYS, Phil. mag. (5) **24** (1887), 214.

der Saugspitze wird der Gang des Calorimeters wesentlich beeinflußt; am besten ist es, Saugspitze und Quecksilberoberfläche im Calorimetergefäß auf gleicher Höhe zu halten. Von besonderer Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der Saugspitze selber: sie muß eine kleine scharfrandige Öffnung haben, das Saugloch soll jedoch immerhin einen Durchmesser von 0,6—0,8 mm besitzen, damit keine Schwierigkeiten, wie z. B. ungleichmäßiges Abreißen des Quecksilberfadens, auftreten<sup>1)</sup>. Überhaupt ist die Größe des Saugloches, wie wir feststellen konnten, mit von ausschlaggebender Bedeutung für Größe und Gleichmäßigkeit des Ganges.

Das ganze Calorimeter steht in einer umgekehrten, sehr geräumigen Glasglocke (*G*), die mit destilliertem Wasser zur Erzeugung des Feineises gefüllt ist. Es ist zweckmäßig, das Feineis durch Eintauchen der Glocke in eine Kältemischung in nur dünner Schicht angefrieren zu lassen, da das außen noch umgebende Roheis (s. unten) stets eine etwas unter 0° liegende Temperatur besitzt und so die ursprünglich dünne Schicht nach und nach wesentlich verstärkt wird. Auf die Glasglocke selber ist eine Spiegelscheibe luftdicht aufgeschliffen, die ein Verschmutzen des Feineises verhindert, so daß sich ein häufiges Auswechseln des Schmelzwassers in der Glocke erübrigt. In zwei eingepaßte Öffnungen dieser Scheibe sind Reaktions- (*R*) und Seitenrohr des Calorimeters fest eingekittet; ein Durchrutschen des Apparates durch die Öffnungen ist durch eine am Reaktionsrohr angebrachte Ausbuchtung unmöglich gemacht. Schließlich wird die Spiegelglasscheibe selber auf der Glasglocke durch einen aufschraubbaren Bügel befestigt.<sup>2)</sup>

Diese ganze sehr stabile Apparatur, Calorimeter und Glasglocke mit Scheibe, ist nun nach den genannten Vorschriften der älteren Autoren fest in einen sehr geräumigen Zinkkasten einmontiert, der seinerseits wieder gut isoliert in einem größeren Holzkasten mit Sägmehlfütterung eingebaut ist. Die Capillare ist bis gegen das Ende der Saugspitze, wie die Apparatur selber stets mit schmelzendem Eis umgeben. Auch beim Nachfüllen des gewöhnlichen Eises wurde darauf geachtet, daß in dem Zinkkasten immer eine genügende Menge Schmelzwasser zugegen war. — Um das Calorimeter betriebsfertig zu machen, wird ein gleichmäßiger, birnenförmiger Eiskern nach der Vorschrift von W. BILTZ und W. FISCHER erzeugt, jedoch wurde zum Einbringen der Kältemittel ein besonderes Einsatzrohr mit abgerundetem Boden verwendet. Zwischen diesem und dem Reaktionsrohr des Calorimeters wurde — namentlich auch bei Ausführung der Messungen selber (s. u.) — zwecks rascheren und gleichmäßigeren Wärmeaustausches wenig reines Quecksilber eingebracht, das bei leichtem Druck von oben den engen Raum zwischen den beiden Rohren gleichmäßig bis auf einige Zentimeter ausfüllt. Man ist so in der Lage, mit Sicherheit Eiskerne von vollkommener Regelmäßigkeit herzustellen. Der erzeugte Eiskern endet mit der Höhe des jeweiligen Quecksilberzylinders (in diesem Fall z. B. etwa 12 cm

<sup>1)</sup> Der von C. DIETERICI, l. c., empfohlene Induktionsfunken erübrigt sich dann völlig.

<sup>2)</sup> Die Calorimeter wurden in verschiedenen Dimensionen vom technischen Assistenten des Instituts, Herrn S. LOHR, angefertigt, und sind im hiesigen Laboratorium bereits seit mehreren Jahren, namentlich zur Messung von Reaktionen, bei denen man auf geringe Substanzmengen angewiesen ist, im Gebrauch.



über dem Boden des Reaktionsrohres). Die Größe des Eiskerns ist dann so bemessen, daß sich der obere Rand desselben bei den stattfindenden Reaktionen noch 4—6 cm über dem Reaktionsgemisch befindet. Um der Kondensation der Luftfeuchtigkeit am oberen Teil des Reaktionsrohres vorzubeugen, wurde dieses auch während der Messungen stets luftdicht verschlossen gehalten (s. u.).

Die beschriebene Anordnung hat nach unseren Erfahrungen den Vorteil, daß sie einen kontinuierlichen Betrieb gewährleistet, und insbesondere das regelmäßige Herausheben des Calorimeters zwischen einzelnen Messungen, das den Gang in jedem Fall und oft längere Zeit erheblich stört, vollkommen erübrigt. Diese Prozedur ist erst nötig, wenn das destillierte Wasser in der Glasglocke weitgehend zusammengefroren ist<sup>1)</sup>. Selbst der Eiskern im Calorimeter kann bei einiger Übung im zusammengesetzten Apparat verstärkt werden, nachdem er bis auf etwa 5 mm Dicke verbraucht ist. Letzteres wird sicher und zwangsläufig durch die ständig vorgenommenen Wägungen selber kontrolliert; ungleichmäßiges Abschmelzen oder Bildung einer stärkeren Wasserschicht zwischen Eiskern und Reaktionsrohr konnte nie beobachtet werden.

**Ausführung der Messungen.** Die Messungen wurden in besonderen, zylindrischen Einsatzrohren (*E*) vorgenommen, deren Boden nach innen zu einer Spitze eingedrückt war (Fig. 2). Sie waren in das Reaktionsrohr (*R*) des Calorimeters genau eingepaßt und an dessen Öffnung mit einem Gummiring festgehalten und gleichzeitig abgedichtet. Es ist prinzipiell zu vermeiden, Substanzen und Flüssigkeiten in das Calorimeterrohr selber einzuführen; dieses soll stets peinlichst sauber und trocken gehalten werden. Die Substanzproben wurden in dünnen Gläschen von etwa 3 cm Länge und 8 mm Weite, deren Boden kugelig ausgeblasen und dann abgeflacht war, eingeschmolzen und an einem langen Glasstab angesetzt. Es ist aber auch gut möglich, die Gläschen direkt mit einem paraffinierten, halbdurchbohrten Gummistopfen zu verschließen; die Bohrung dient zur Befestigung des Glasstabes. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß, wie hier, Substanzen und Zersetzungsmittel gegen Paraffin indifferent sind. Der Glasstab mit angesetztem Substanzgläschen wird nun durch einen durchbohrten Gummistopfen fest, aber doch leicht beweglich in das Substanzeinsatzrohr eingeführt. Die so vorbereiteten, mit Substanz und Zersetzungsmittel beschickten Einsatzrohre werden vor Einbringen in das Calorimeter längere Zeit auf 0° vorgekühlt. Hat sich schließlich nach Einbringen der Röhren in das Calorimeter selber Gangkonstanz eingestellt, so leitet man die Zersetzungsreaktion durch völliges Zertrümmern des Substanzgläschens ein, was bequem durch leichtes Aufdrücken desselben auf die Spitze des Einsatzrohres erreicht wird. Gerührt wird nur kurz durch Heben und Senken des Glasstabes, an dem sich noch der obere Teil des Substanzgläschens befindet. Rührwärme macht sich hierbei, wie blinde Versuche zeigten, nicht geltend.

Es wurden nachträglich auch Messungen mit sehr niedrig gehaltenen „Einsatzbechern“, wie sie W. BILTZ und W. FISCHER empfehlen, durchgeführt, um etwa schädlichen Wärmeaustausch nach oben auszuschließen. Es konnte jedoch gegenüber den gewöhnlichen Messungen mit den langen Einsatzrohren keinerlei Unterschied festgestellt werden, wie mehrfache Kontrollversuche ergeben haben.

<sup>1)</sup> Kontrolle durch ein kleines Luftloch in der Spiegelscheibe, das im allgemeinen verschlossen bleibt (Fig. 1).

der Saugspitze wird der Gang des Calorimeters wesentlich beeinflußt; am besten ist es, Saugspitze und Quecksilberoberfläche im Calorimetergefäß auf gleicher Höhe zu halten. Von besonderer Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der Saugspitze selber: sie muß eine kleine scharfrandige Öffnung haben, das Saugloch soll jedoch immerhin einen Durchmesser von 0,6—0,8 mm besitzen, damit keine Schwierigkeiten, wie z. B. ungleichmäßiges Abreißen des Quecksilberfadens, auftreten<sup>1)</sup>. Überhaupt ist die Größe des Saugloches, wie wir feststellen konnten, mit von ausschlaggebender Bedeutung für Größe und Gleichmäßigkeit des Ganges.

Das ganze Calorimeter steht in einer umgekehrten, sehr geräumigen Glasglocke (*G*), die mit destilliertem Wasser zur Erzeugung des Feineises gefüllt ist. Es ist zweckmäßig, das Feineis durch Eintauchen der Glocke in eine Kältemischung in nur dünner Schicht angefrieren zu lassen, da das außen noch umgebende Roheis (s. unten) stets eine etwas unter 0° liegende Temperatur besitzt und so die ursprünglich dünne Schicht nach und nach wesentlich verstärkt wird. Auf die Glasglocke selber ist eine Spiegelscheibe luftdicht aufgeschliffen, die ein Verschmutzen des Feineises verhindert, so daß sich ein häufiges Auswechseln des Schmelzwassers in der Glocke erübrigt. In zwei eingepaßte Öffnungen dieser Scheibe sind Reaktions- (*R*) und Seitenrohr des Calorimeters fest eingekittet; ein Durchrutschen des Apparates durch die Öffnungen ist durch eine am Reaktionsrohr angebrachte Ausbuchtung unmöglich gemacht. Schließlich wird die Spiegelglasscheibe selber auf der Glasglocke durch einen aufschraubbaren Bügel befestigt.<sup>2)</sup>

Diese ganze sehr stabile Apparatur, Calorimeter und Glasglocke mit Scheibe, ist nun nach den genannten Vorschriften der älteren Autoren fest in einen sehr geräumigen Zinkkasten einmontiert, der seinerseits wieder gut isoliert in einem größeren Holzkasten mit Sägmehlfütterung eingebaut ist. Die Capillare ist bis gegen das Ende der Saugspitze, wie die Apparatur selber stets mit schmelzendem Eis umgeben. Auch beim Nachfüllen des gewöhnlichen Eises wurde darauf geachtet, daß in dem Zinkkasten immer eine genügende Menge Schmelzwasser zugegen war. — Um das Calorimeter betriebsfertig zu machen, wird ein gleichmäßiger, birnenförmiger Eiskern nach der Vorschrift von W. BILTZ und W. FISCHER erzeugt, jedoch wurde zum Einbringen der Kältemittel ein besonderes Einsatzrohr mit abgerundetem Boden verwendet. Zwischen diesem und dem Reaktionsrohr des Calorimeters wurde — namentlich auch bei Ausführung der Messungen selber (s. u.) — zwecks rascheren und gleichmäßigeren Wärmeaustausches wenig reines Quecksilber eingebracht, das bei leichtem Druck von oben den engen Raum zwischen den beiden Rohren gleichmäßig bis auf einige Zentimeter ausfüllt. Man ist so in der Lage, mit Sicherheit Eiskerne von vollkommener Regelmäßigkeit herzustellen. Der erzeugte Eiskern endet mit der Höhe des jeweiligen Quecksilberzylinders (in diesem Fall z. B. etwa 12 cm

<sup>1)</sup> Der von C. DIETERICI, l. c., empfohlene Induktionsfunken erübrigt sich dann völlig.

<sup>2)</sup> Die Calorimeter wurden in verschiedenen Dimensionen vom technischen Assistenten des Instituts, Herrn S. LOHR, angefertigt, und sind im hiesigen Laboratorium bereits seit mehreren Jahren, namentlich zur Messung von Reaktionen, bei denen man auf geringe Substanzmengen angewiesen ist, im Gebrauch.



über dem Boden des Reaktionsrohres). Die Größe des Eiskerns ist dann so bemessen, daß sich der obere Rand desselben bei den stattfindenden Reaktionen noch 4—6 cm über dem Reaktionsgemisch befindet. Um der Kondensation der Luftfeuchtigkeit am oberen Teil des Reaktionsrohres vorzubeugen, wurde dieses auch während der Messungen stets luftdicht verschlossen gehalten (s. u.).

Die beschriebene Anordnung hat nach unseren Erfahrungen den Vorteil, daß sie einen kontinuierlichen Betrieb gewährleistet, und insbesondere das regelmäßige Herausheben des Calorimeters zwischen einzelnen Messungen, das den Gang in jedem Fall und oft längere Zeit erheblich stört, vollkommen erübrigt. Diese Prozedur ist erst nötig, wenn das destillierte Wasser in der Glasglocke weitgehend zusammengefroren ist<sup>1)</sup>. Selbst der Eiskern im Calorimeter kann bei einiger Übung im zusammengesetzten Apparat verstärkt werden, nachdem er bis auf etwa 5 mm Dicke verbraucht ist. Letzteres wird sicher und zwangsläufig durch die ständig vorgenommenen Wägungen selber kontrolliert; ungleichmäßiges Abschmelzen oder Bildung einer stärkeren Wasserschicht zwischen Eiskern und Reaktionsrohr konnte nie beobachtet werden.

**Ausführung der Messungen.** Die Messungen wurden in besonderen, zylindrischen Einsatzrohren (*E*) vorgenommen, deren Boden nach innen zu einer Spitze eingedrückt war (Fig. 2). Sie waren in das Reaktionsrohr (*R*) des Calorimeters genau eingepaßt und an dessen Öffnung mit einem Gummiring festgehalten und gleichzeitig abgedichtet. Es ist prinzipiell zu vermeiden, Substanzen und Flüssigkeiten in das Calorimeterrohr selber einzuführen; dieses soll stets peinlichst sauber und trocken gehalten werden. Die Substanzproben wurden in dünnen Gläschen von etwa 3 cm Länge und 8 mm Weite, deren Boden kugelig ausgeblasen und dann abgeflacht war, eingeschmolzen und an einem langen Glasstab angesetzt. Es ist aber auch gut möglich, die Gläschen direkt mit einem paraffinierten, halbdurchbohrten Gummistopfen zu verschließen; die Bohrung dient zur Befestigung des Glasstabes. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß, wie hier, Substanzen und Zersetzungsmittel gegen Paraffin indifferent sind. Der Glasstab mit angesetztem Substanzgläschen wird nun durch einen durchbohrten Gummistopfen fest, aber doch leicht beweglich in das Substanzeinsatzrohr eingeführt. Die so vorbereiteten, mit Substanz und Zersetzungsmittel beschickten Einsatzrohre werden vor Einbringen in das Calorimeter längere Zeit auf 0° vorgekühlt. Hat sich schließlich nach Einbringen der Röhren in das Calorimeter selber Gangkonstanz eingestellt, so leitet man die Zersetzungsreaktion durch völliges Zertrümmern des Substanzgläschens ein, was bequem durch leichtes Aufdrücken desselben auf die Spitze des Einsatzrohres erreicht wird. Gerührt wird nur kurz durch Heben und Senken des Glasstabes, an dem sich noch der obere Teil des Substanzgläschens befindet. Rührwärme macht sich hierbei, wie blinde Versuche zeigten, nicht geltend.

Es wurden nachträglich auch Messungen mit sehr niedrig gehaltenen „Einsatzbechern“, wie sie W. BILTZ und W. FISCHER empfehlen, durchgeführt, um etwa schädlichen Wärmeaustausch nach oben auszuschließen. Es konnte jedoch gegenüber den gewöhnlichen Messungen mit den langen Einsatzrohren keinerlei Unterschied festgestellt werden, wie mehrfache Kontrollversuche ergeben haben.

<sup>1)</sup> Kontrolle durch ein kleines Luftloch in der Spiegelscheibe, das im allgemeinen verschlossen bleibt (Fig. 1).

Günstig wirkt in den hier vorliegenden Fällen jedenfalls die kurze Dauer der Zersetzungsreaktion; sie überschreitet im allgemeinen nie 20 Minuten. Außerdem wird der rasche Wärmeausgleich ganz erheblich durch den schon erwähnten, leicht herzustellenden „Quecksilberzylinder“ zwischen dem Reaktionsrohr des Calorimeters und dem Einsatzrohr gefördert, dessen Anwesenheit die Messung überhaupt ganz wesentlich erleichtert und beschleunigt.<sup>1)</sup> Die Anwendung dieses einfachen Kunstgriffes ist in jedem Fall sehr zu empfehlen.

Die Wägungen wurden alle 20 Minuten vorgenommen. Die Genauigkeit der Versuche könnte, wenn nur der calorimetrische Fehler in Betracht käme, bis nahe an die Grenze der Wägefehler selber gesteigert werden. Es ist jedoch oft nicht möglich die calorimetrische Sicherheit voll auszunützen, da zuweilen die Substanzfehler selber größer sind. Es war stets leicht, die calorimetrische Genauigkeit so weit zu treiben, wie es PRECHT bei den am Radium ausgeführten Präzisionsmessungen angibt. Es wurden überhaupt nie Messungen ausgeführt, wenn der Gang mehr als 2—3 mg Hg/Stde. betrug und die Gangbestimmungen unter sich um mehr als 0,2 mg/20 Min. schwankten. Die Gangkorrektur war bei der Kürze der Reaktionsdauer (20 Minuten) somit recht gering und mit großer Sicherheit anzubringen. Die Umrechnung in Calorien erfolgte nach dem GRIFFITH'schen Faktor: 1 cal = 15,49 mg Hg. Um die calorimetrische Anordnung zu prüfen, wurden die folgenden Lösungswärmen bestimmt:

1 g KJ in 2,65 Molen Wasser: gef. — 35,44 cal. (Lit. — 35,46 cal.)

1 g KNO<sub>3</sub> in 4,36 „ „ „ — 92,89 „ ( „ — 92,97 „ )

Als Lösungs- oder Zersetzungsmittel diente für die folgenden Messungen an Kobalt (II) - Halogenidverbindungen mit Aminen n/1- bzw. 2 n-Salzsäure, zu der bei der Messung der Lösungswärme der Komponenten die entsprechenden Mengen Zusätze gefügt wurden. Die Messungen wurden im allgemeinen mit rund  $\frac{1}{1000}$ — $\frac{2}{1000}$  g-Molekül der Salzverbindung und des Halogenids, und der jeweils äquivalenten Menge der Aminkomponente ausgeführt. Es wurde also z. B. einerseits die Lösungswärme von etwa  $\frac{1}{1000}$  Mol CoCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub>·4Pyr und die von  $\frac{4}{1000}$  Mol Pyridin (je auf 10 ccm Zersetzungsflüssigkeit), bestimmt. Bei der Messung der Lösungswärme des Salzes verwendete man eine Säure, die mit der äquivalenten Menge Amin versetzt war, also mit  $\frac{4}{1000}$  Mol Pyridin im genannten Fall auf 10 ccm n/1-HCl, umgekehrt wurde die Lösungswärme des Amins (Pyridins) in einer mit  $\frac{1}{1000}$  Mol Halogenid (CoCl<sub>2</sub>) versetzten Säure ausgeführt. Diese Lösung war stets anwendbar, wenn die Lösungswärme der Aminkomponente von den Aminverbindungen desselben Halogenids (z. B. Chlorids) ermittelt wurde.

<sup>1)</sup> Die Höhe dieses Quecksilbermantels muß natürlich kleiner sein als die des Eiskerns, um während der Reaktion die Wärmeabgabe nach anderen Richtungen möglichst auszuschalten.



Obwohl, wie erwähnt, die kalorimetrische Meßgenauigkeit an sich prinzipiell sehr weit getrieben werden kann, begnügte man sich im allgemeinen, wenn 2 Bestimmungen derselben Lösungswärme innerhalb weniger als 0,5—1% übereinstimmten<sup>1)</sup>, wie es auch der analytischen Genauigkeit und Reinheit der Substanzen entspricht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 2.

Lösungswärmen von Kobalt(II)-Halogenidverbindungen und ihren Komponenten in Salzsäure.

Einwaage		cm <sup>3</sup> Salzsäure			Ein- gesogen. Hg in mg (korrig.)	Cal. <sup>2)</sup> pro g-Mol.
Substanz	g	n/1	2 n	Zusätze in 1/1000 Mol.		
CoCl <sub>2</sub> · 2 Anilin . . .	0,6266	—	19,8	—	421,1	13,70
	0,6024	—	19,0	—	407,8	13,80
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1408	—	10,8	2 Anilin	265,5	15,80
	0,2784	—	21,4	„	528,3	15,90
2 Anilin . . . . .	0,4002	—	21,5	1 CoCl <sub>2</sub>	525,6	15,77
	0,1962	—	10,5	„	257,7	15,77
CoCl <sub>2</sub> · 2 Pyridin . .	0,2910	10,1	—	—	115,7	7,39
	0,3052	10,6	—	—	120,4	7,33
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1204	9,2	—	2 Pyridin	233,5	16,25
	0,1146	8,9	—	„	222,6	16,28
2 Pyridin. . . . .	0,1606	10,1	—	1 CoCl <sub>2</sub>	249,9	15,87
	0,1601	10,0	—	„	247,2	15,75
CoCl <sub>2</sub> · 4 Pyridin . .	0,4454	10,0	—	—	206,2	13,35
	0,4458	10,0	—	—	203,4	13,13
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1298	10,0	—	4 Pyridin	250,9	16,20
	0,1362	10,5	—	„	263,3	16,20
4 Pyridin. . . . .	0,3160	10,0	—	1 CoCl <sub>2</sub>	495,8	32,05
	0,3160	10,0	—	„	490,2	31,89
CoCl <sub>2</sub> · 2 Hydrazin . .	0,1940	10,0	—	—	56,2	3,63
	0,1938	10,0	—	—	55,9	3,61
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1300	10,0	—	2 Hydrazin	248,6	16,06
	0,1298	10,0	—	„	247,8	16,04
2 Hydrazin . . . . .	0,0658	10,3	—	1 CoCl <sub>2</sub>	444,3	27,90
	0,0648	10,0	—	„	436,7	27,84
CoCl <sub>2</sub> · 1 en <sup>3)</sup> . . . .	0,1868	9,9	—	—	202,8	13,30
	0,1974	10,4	—	—	216,9	13,46
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1142	8,8	—	1 en	219,4	16,15
	0,1390	10,7	—	„	269,2	16,23
1 Äthylendiamin . .	0,0604	10,1	—	1 CoCl <sub>2</sub>	453,8	29,10
	0,0726	12,1	—	„	548,8	29,28

<sup>1)</sup> Die Genauigkeit wäre bei Ausführung mehrerer Messungen derselben Lösungswärmen natürlich leicht zu erhöhen. Mittlerer wahrscheinlicher Fehler < 1%, bei zwei Mittelwerten (wie unten) kleiner als  $\pm 0,5\%$ .

<sup>2)</sup> Bei den Aminen beziehen sich hier und in allen folgenden Fällen die auf Cal. umgerechneten Lösungswärmen nicht auf ein Mol Amin, sondern auf die jeweils angeführte Molzahl, entsprechend der Zusammensetzung des Komplexes.

<sup>3)</sup> Diese Verbindung enthält geringe Mengen basisches Salz, vgl. S. 99; daher Fehler maximal bis etwa 4%.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Einwaage		cm <sup>3</sup> Salzsäure			Ein- gesogen. Hg in mg (korrig.)	Cal. pro g-Mol
Substanz	g	n/1	2-n	Zusätze in 1/1000 Mol.		
CoCl <sub>2</sub> ·3 en . . . . .	0,3164	10,2	—	—	623,2	39,40
	0,3264	10,6	—	—	639,8	39,20
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1298	10,0	—	3 en	252,2	16,28
	0,1418	10,9	—	„	275,8	16,30
3 Äthylendiamin . .	0,1872	10,4	—	1 CoCl <sub>2</sub>	1404,8	87,20
	0,2553	14,2	—	„	1921,1	87,44
CoCl <sub>2</sub> ·1 o-phen . . .	0,2690	—	11,3	—	229,5	13,10
	0,2706	—	11,4	—	231,8	13,15
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1474	—	11,3	1 o-phen	285,0	16,20
	0,1342	—	10,3	„	260,4	16,26
1 o-phen . . . . .	0,1234	—	11,4	1 CoCl <sub>2</sub>	134,0	7,57
	0,1200	—	11,1	„	129,3	7,51
CoCl <sub>2</sub> ·4 o-phen . . .	0,5567	—	9,9	—	382,2	24,90
	0,5580	—	9,9	—	384,9	25,02
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1286	—	9,9	4 o-phen	250,2	16,30
	0,1358	—	10,4	„	259,7	16,40
4 o-phen . . . . .	0,4240	—	9,9	1 CoCl <sub>2</sub>	452,6	29,77
	0,4300	—	10,0	„	461,2	29,91
CoCl <sub>2</sub> ·6 o-phen . . .	0,7876	—	10,1	—	633,8	40,41
	0,8042	—	10,3	—	652,0	40,71
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	0,1374	—	10,6	6 o-phen	267,3	16,30
	0,1388	—	10,7	„	272,3	16,44
6 o-phen . . . . .	0,6544	—	10,1	1 CoCl <sub>2</sub>	684,4	43,75
	0,6384	—	9,8	„	664,9	43,57
CoBr <sub>2</sub> ·2 Anilin . . .	0,7974	—	19,7	—	396,7	13,00
	0,6998	—	17,3	—	349,7	13,06
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,4514	—	20,6	2 Anilin	530,5	16,60
	0,2222	—	10,2	„	259,2	16,48
2 Anilin . . . . .	0,3884	—	20,9	1 CoBr <sub>2</sub>	514,3	15,90
	0,1998	—	10,7	„	265,2	15,94
CoBr <sub>2</sub> ·2 Pyridin . .	0,7644	20,2	—	—	241,6	7,69
	0,3954	10,5	—	—	125,7	7,73
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,4052	18,5	—	2 Pyridin	492,0	17,15
	0,2512	11,5	—	„	305,0	17,15
2 Pyridin. . . . .	0,1632	10,3	—	1 CoBr <sub>2</sub>	259,2	16,20
	0,1596	10,1	—	„	254,3	16,26
CoBr <sub>2</sub> ·4 Pyridin . .	0,5922	11,0	—	—	217,8	12,70
	0,5218	9,8	—	—	189,2	12,52
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,2184	10,0	—	4 Pyridin	263,8	17,06
	0,2562	11,7	—	„	310,2	17,10
4 Pyridin. . . . .	0,3214	10,1	—	1 CoBr <sub>2</sub>	509,7	32,35
	0,3384	10,6	—	„	537,3	32,39
CoBr <sub>2</sub> ·2 Hydrazin . .	0,5164	18,2	—	—	76,9	2,72
	0,2964	10,4	—	—	43,8	2,70
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,4750	24,7	—	2 Hydrazin	568,3	16,90
	0,2946	13,4	—	„	355,4	17,04
2 Hydrazin . . . . .	0,0800	12,5	—	1 CoBr <sub>2</sub>	543,3	28,06
	0,1006	15,7	—	„	687,6	28,24



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Einwaage		cm <sup>3</sup> Salzsäure			Ein- gesogen. Hg in mg (korrig.)	Cal. pro g-Mol.
Substanz	g	n/1	2-n	Zusätze in 1/1000 Mol.		
CoBr <sub>2</sub> ·1,5 en . . . . .	0,6104	19,7	—	—	526,7	17,20
	0,7002	22,7	—	—	604,8	17,22
1,5 Äthylendiamin. . . . .	0,1010	11,2	—	1 CoBr <sub>2</sub>	770,9	44,35
	0,0988	10,9	—	„	755,9	44,45
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,4665	21,3	—	1,5 en	563,1	17,05
	0,2542	11,6	—	„	305,4	16,97
CoBr <sub>2</sub> ·3 en . . . . .	0,4400	11,0	—	—	605,8	35,45
	0,4178	10,4	—	—	572,0	35,25
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,2218	10,1	—	3 en	270,1	17,20
	0,2548	11,6	—	„	308,8	17,12
3 Äthylendiamin . . . . .	0,2136	11,8	—	1 CoBr <sub>2</sub>	1650,7	89,80
	0,2164	12,0	—	„	1676,0	90,00
CoBr <sub>2</sub> ·4 o-phen . . . . .	0,6500	—	10,0	—	345,2	22,31
	0,5380	—	8,3	—	284,4	22,21
CoBr <sub>2</sub> . . . . .	0,2264	—	10,3	4 o-phen	271,2	16,92
	0,2308	—	10,5	„	277,8	17,00
4 o-phen . . . . .	0,5018	—	11,6	1 CoBr <sub>2</sub>	534,4	29,70
	0,4612	—	10,7	„	488,8	29,56
CoJ <sub>2</sub> ·2 Anilin . . . . .	1,0146	—	20,3	—	379,7	12,05
	0,4902	—	9,9	—	183,1	12,03
CoJ <sub>2</sub> . . . . .	0,5134	—	16,4	2 Anilin	439,8	17,30
	0,6002	—	19,2	„	513,0	17,26
2 Anilin . . . . .	0,3824	—	20,5	1 CoJ <sub>2</sub>	512,7	16,10
	0,4072	—	21,9	„	554,1	16,34
CoJ <sub>2</sub> ·2 Pyridin . . . . .	0,9084	—	19,3	—	230,1	7,70
	0,9090	—	19,3	—	227,3	7,60
CoJ <sub>2</sub> . . . . .	0,4648	—	14,8	2 Pyridin	399,3	17,35
	0,3110	—	9,9	„	268,7	17,45
2 Pyridin. . . . .	0,3152	—	19,9	1 CoJ <sub>2</sub>	521,6	16,88
	0,2962	—	18,7	„	489,9	16,87
CoJ <sub>2</sub> ·6 Pyridin . . . . .	1,4010	—	17,8	—	508,6	18,44
	1,5436	—	19,6	—	558,0	18,36
CoJ <sub>2</sub> . . . . .	0,7028	—	22,4	6 Pyridin	600,7	17,26
	0,3422	—	10,9	„	293,5	17,32
6 Pyridin. . . . .	0,9652	—	20,3	1 CoJ <sub>2</sub>	1646,5	52,20
	0,4628	—	9,8	„	789,2	52,18
CoJ <sub>2</sub> ·3 en . . . . .	0,8896	—	18,1	—	1026,8	36,72
	0,9860	—	20,0	—	1140,5	36,80
CoJ <sub>2</sub> . . . . .	0,5828	—	18,6	3 en	500,2	17,33
	0,6008	—	19,1	„	516,2	17,35
3 Äthylendiamin . . . . .	0,3346	—	18,6	1 CoJ <sub>2</sub>	2664,6	92,54
	0,1965	—	10,8	„	1572,8	93,06
CoJ <sub>2</sub> ·4 o-phen . . . . .	0,6068	—	8,1	—	263,0	20,84
	0,7924	—	10,6	—	337,8	20,50
CoJ <sub>2</sub> . . . . .	0,2657	—	8,5	4 o-phen	225,9	17,17
	0,3066	—	9,8	„	261,0	17,19
4 o-phen . . . . .	0,5072	—	11,7	1 CoJ <sub>2</sub>	532,9	29,30
	0,4820	—	11,1	„	504,4	29,18

## 3. Bildungswärmen der beiden Formen des Tetra-Pyridin-Kobalt(II)-rhodanids.

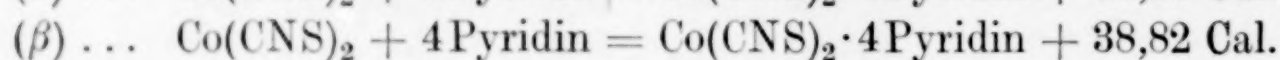
Vom Tetra-Pyridin-Kobalt(II)-rhodanid,  $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4 \text{ Pyridin}$ , sind in der Literatur<sup>1)</sup> zwei Formen beschrieben. Die eine ( $\alpha$ -Form) entsteht direkt aus der alkoholischen Lösung der Komponenten und kristallisiert in pfirsichblütenroten Prismen, die andere ( $\beta$ -Form) bildet braune Kristalle und entsteht aus der ersteren bei Anwesenheit von Jod. Es liegt die Vermutung nahe<sup>2)</sup>, daß es sich hier um Stereoisomerie handelt, d. h. um Anlagerungsverbindungen mit der K.-Z. 6, in denen die beiden Rhodanreste verschiedene räumliche Stellung (cis und trans) im Oktaederschema einnehmen. Es wurde daher untersucht, ob sich die beiden Formen in den Bildungswärmen aus ihren Komponenten unterscheiden; die Messungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 3.

Lösungswärme der Tetra-Pyridin-Kobalt(II)-rhodanide und ihrer Komponenten in Salzsäure.

Einwaage		cm <sup>3</sup> Salzsäure			Gew.- Differenz in mg Hg (korrig.)	Cal. pro g-Mol.
Substanz	g	n/1	2-n	Zusätze in 1/1000 Mol.		
$\alpha$ - $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4 \text{ Pyr}$	0,4980	—	10,1	—	+ 35,6	— 2,27
	0,4984	—	10,1	—	+ 36,2	— 2,30
$\beta$ - $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4 \text{ Pyr}$	0,4900	—	10,0	—	+ 34,6	— 2,24
	0,5024	—	10,2	—	+ 35,7	— 2,25
$\text{Co}(\text{CNS})_2$ . . . . .	0,1848	—	10,9	4 Pyridin	— 29,4	+ 1,79
	0,1814	—	10,3	„	— 28,4	+ 1,77
4 Pyridin. . . . .	0,3506	—	11,1	1 $\text{Co}(\text{CNS})_2$	— 597,8	+ 34,78
	0,3228	—	10,2	„	— 551,0	+ 34,82

Die Auswertung der Messungen ergibt in beiden Fällen identische Bildungswärmen:



Da die Bildungswärmen bei Stereoisomeren gewöhnlich merklich verschieden sind, ist es vielleicht doch wahrscheinlicher, daß es sich um eine andere Isomerie<sup>3)</sup> handelt, oder daß sich die beiden Formen

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. B. FETKENHEUER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 126; SAND Ber. 36 (1903), 1444.

<sup>2)</sup> Vgl. W. BILTZ u. B. FETKENHEUER, l. c.; R. WEINLAND, „Komplexverbindungen“, 2. Aufl. (1924), S. 187.

<sup>3)</sup> Salz-Isomerie, B. 36 (1903), 1444, käme nur für die Rhodanide, nicht für die Tetra-Pyridin-Co(II)-bromide, von denen ebenfalls zwei Formen bekannt sind, in Frage.



nur in physikalischer Hinsicht, z. B. durch die Molekulargröße<sup>1)</sup> (Polymerie) unterscheiden. Leider fehlt zur Zeit ein Mittel letzteres experimentell festzustellen, so daß die bestimmte Aufklärung dieser Frage noch offen bleiben muß.

Wie die folgenden Messungen zeigen, besitzen die beiden Formen des Tetra-Pyridin-Kobalt(II)-rhodanids auch innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Molekularvolumina; die Dichten wurden nach dem pyknometrischen Meßverfahren von W. BILTZ und Mitarbeitern bestimmt:

Rote ( $\alpha$ ) Form:  $d_4^{25} = 1,4038$ , Mol.-Vol. 349,96,

Braune ( $\beta$ ) Form:  $d_4^{25} = 1,4005$ , Mol.-Vol. 350,81.

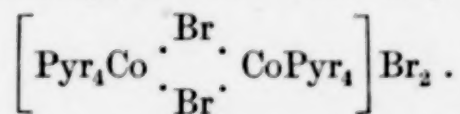
Hieraus ergibt sich für das Pyridinvolumen in beiden Verbindungen (nach Abzug des Mol.-Vol. von  $\text{Co}(\text{CNS})_2 = 89,6$ ):  $V = 65,1(\alpha)$  bzw.  $65,3(\beta)$ , in Übereinstimmung mit dem Pyridinvolumen in anderen Komplexen<sup>2)</sup>.

#### 4. Die Ergebnisse.

Die Bestimmung der Bildungswärmen der Komplexe mit organischen Molekülkomponenten ist einmal von Bedeutung zum Vergleich mit den zwischen den Metallsalzen und Ammoniak obwaltenden Verwandtschaften, deren eingehende Untersuchung W. BILTZ und seiner Schule zu verdanken ist. Sodann lassen sich insbesondere Beziehungen zwischen den Bildungswärmen ein und desselben Metallsalzes zu den verschiedenen Aminen feststellen, wodurch letzten Endes auch nähere Aufschlüsse über die spezifisch-chemische Wirkung der Amine zu erwarten sind. Die Vergleiche gestatten endlich auch Rückschlüsse auf die Konstitution der Verbindungen, wie z. B. auf den Koordinationswert des Amins oder die Koordinationszahl des Metallatoms.

Aus den Messungen ergeben sich (nach der auf S. 104 angegebenen Gleichung) die molekularen Bildungswärmen der kristallisierten Komplexe aus ihren Komponenten bei 0°. Sie sind in folgender Tabelle als Mittelwerte aus den vorgenommenen Messungen zusammengestellt (wahrscheinlicher Fehler meist unterhalb  $\pm 0,5\%$ ).

<sup>1)</sup> Bei doppelter Molekülgröße wäre auch folgende mehrkernige Struktur denkbar:



Leitfähigkeitsmessungen sind infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nicht durchführbar; Wasser zersetzt unter Hydrolyse.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 230.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 186.

Tabelle 4.

Molekulare Bildungswärmen von Kobalt(II)-Halogenidverbindungen aus ihren Komponenten.

Substanz	B.-W. <sup>1)</sup> aus Salz und Amin in Cal.	B.-W. für 1 Mol. Amin bzw. eine Metall-N- Bindung	Substanz	B.-W. aus Salz und Amin in Cal.	B.-W. für 1 Mol. Amin bzw. eine Metall-N- Bindung
CoCl <sub>2</sub> · 2 Anilin	17,87	8,93	CoCl <sub>2</sub> · 1 en <sup>2)</sup>	32,23	16,11
CoBr <sub>2</sub> · 2 Anilin	19,43	9,71	CoBr <sub>2</sub> · 1,5 en	44,20	14,73
CoJ <sub>2</sub> · 2 Anilin	21,46	10,73	CoCl <sub>2</sub> · 3 en	64,31	10,72
CoCl <sub>2</sub> · 2 Pyridin	24,72	12,36	CoBr <sub>2</sub> · 3 en	71,71	11,82
CoBr <sub>2</sub> · 2 Pyridin	25,67	12,83	CoJ <sub>2</sub> · 3 en	73,38	12,23
CoJ <sub>2</sub> · 2 Pyridin	26,63	13,31	CoCl <sub>2</sub> · 1 o-phen	10,65	10,65 (5,32)
CoCl <sub>2</sub> · 4 Pyridin	34,93	8,73	CoCl <sub>2</sub> · 4 o-phen	21,23	5,31
CoBr <sub>2</sub> · 4 Pyridin	36,79	9,19	CoBr <sub>2</sub> · 4 o-phen	24,33	6,08
CoJ <sub>2</sub> · 6 Pyridin	51,08	8,51	CoJ <sub>2</sub> · 4 o-phen	25,75	6,44
CoCl <sub>2</sub> · 2 Hydrazin	40,30	10,07	CoCl <sub>2</sub> · 6 o-phen	19,47	3,24
CoBr <sub>2</sub> · 2 Hydrazin	42,41	10,60			

Die gemessene Gesamtbildungswärme  $Q$  stellt die maximale Arbeit dar, die bei der Bildung des Komplexes aus den Komponenten, dem Salz und dem Amin, geleistet wird, wobei alle drei Stoffe im kristallisierten, bzw. das Amin im flüssigen Zustand sind. Die Kalorien der letzten Spalte geben die Wärme an, die im Mittel pro g-Molekül Amin, bzw. bei koordinativ zweiwertigen Diaminen (Äthylendiamin, Hydrazin) pro Nebenvalenz geliefert wird. Man kann sich Bildung bzw. Zersetzung der Komplexe ganz ähnlich vorstellen wie bei den Ammoniakaten, wo die Affinität nach der Temperatur bewertet wurde, bei der Ammoniak bestimmten Druckes frei wird, bzw. nach der zu dessen Entbindung nötigen Wärme. In den gemessenen Kalorien hat man dann die mit der Entstehungsreaktion aus gasförmigem Amin und Salz verbundene Wärme, wenn man die Verdampfungswärme der Aminkomponente addiert. Man kann sogar die Darstellung der Verbindungen häufig, besonders bei den Pyridinkomplexen, wirklich so durchführen, daß man mit Metallsalz in Amin-(Pyridin)-Atmosphäre von bestimmtem Druck arbeitet. Die Zahlenwerte entsprechen also ganz den Gesamtbildungswärmen, wie sie von W. BILTZ in der Ammoniakat-chemie benutzt werden. In der Figur sind sie als Maß der Affinitäten auf der Abszisse abgetragen; als Ordinaten dienen die Nebenvalenzahlen des Metall-(Co)-Atoms. Verbindet man die so be-

<sup>1)</sup> B.-W. = Bildungswärme.<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung 3, S. 109.



stimmten Punkte, so erhält man ein „Valenz-Affinitäts-Diagramm“, das sich in jeder Beziehung den sehr häufig studierten Diagrammen der komplexen Ammoniakate, Hydrate, der höheren Oxyde oder auch denen der intermetallischen Verbindungen<sup>1)</sup> an die Seite stellen läßt.

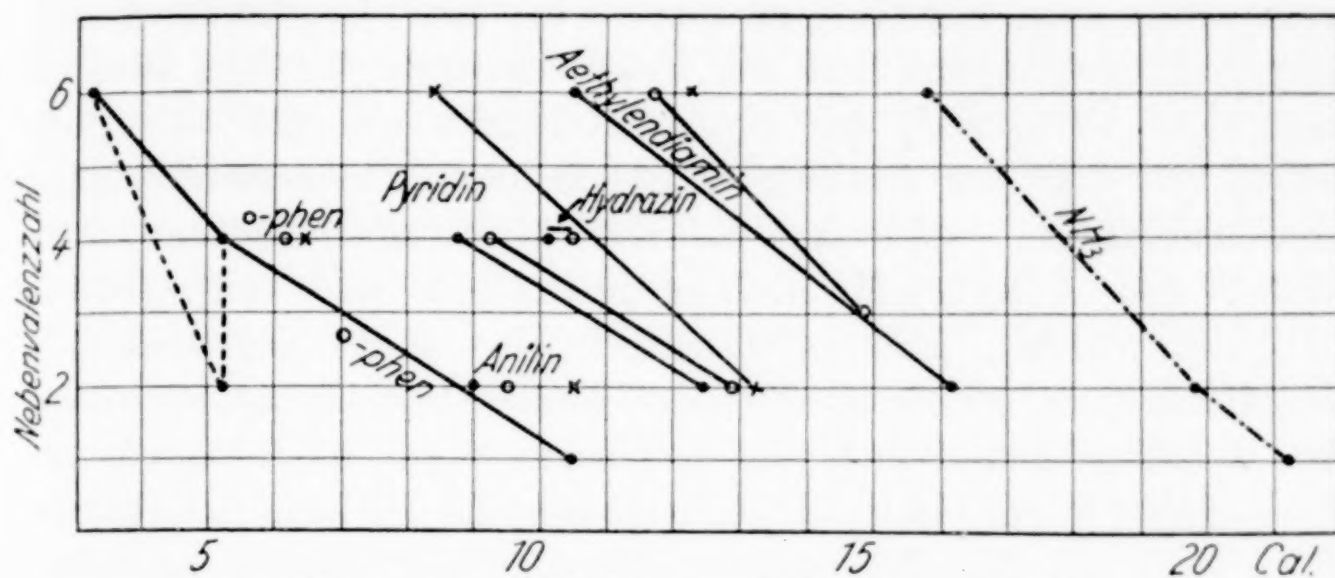


Fig. 3. ● = Chlorid; ○ = Bromid; × = Jodid.

Man hat es, wie leicht ersichtlich, bei diesem Verhalten mit einer Erweiterung des von W. BILTZ formulierten „Valenz-Energie-Satzes“ zu tun: Bei der Vereinigung eines Amins mit einem Salz verschiedenen Sättigungsvermögens ist die Wärmeentwicklung um so kleiner, je weiter die Absättigung vorgeschritten ist; der Zuwachs der Wärmetönung für je ein Mol Amin (bzw. für das Zustandekommen je einer Nebenvalenz) nimmt mit der Zahl der schon abgesättigten Nebenvalenzen ab. Diese Tatsache wird, wie bei der Anlagerung von  $\text{NH}_3$ , verständlich aus der Vorstellung der Anlagerung von Dipolen an ein geladenes Ion. — Sollen nun die Bildungswärmen bei der Entstehung der Verbindungen verschiedener Amine mit ein und demselben Metallsalz zueinander in gegenseitige Beziehung gesetzt werden, so ist das — abgesehen von andern, sehr wichtigen Einflüssen, wie z. B. der Verdampfungswärme (vgl. unten) — streng nur dort möglich, wo diese Komplexe gleiche stöchiometrische Zusammensetzung bzw. die gleiche Nebenvalenzzahl besitzen, und somit der, durch die „Affinitäts-Valenz-Regel“ bedingte Einfluß wechselnder Valenzzahlen ausgeschaltet ist.

Der sinngemäß angestellte Vergleich gestattet so bereits Rückschlüsse auf die Konstitution der Verbindungen. So besetzt das Hydrazin in seinen Salzverbindungen zwei K.-St.<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 37.

<sup>2)</sup> K.St. = Koordinationsstelle.

d. h. es liegt hier ein nur dreigliedriger Nebenvalenzring vor. Denn bei Annahme von koordinativ nur einwertigem Hydrazin (Nebenvalenzzahl des Z.-A.<sup>1)</sup> = 2) würde die pro Nebenvalenz gelieferte Bildungswärme erheblich aus der Größenordnung der Wärmetönungen anderer vergleichbarer Aminkomplexe herausfallen; sie wäre sogar noch erheblich größer als die der viel stabileren Triäthylendiaminkomplexe mit der Nebenvalenzzahl 6. Dies ist aber nach dem Verhalten<sup>2)</sup> der Hydrazinverbindungen, das sich prinzipiell von dem der anderen Komplexe nicht unterscheidet, ganz unwahrscheinlich. — Die Hydrazinverbindungen besitzen ferner nächst den Äthylendiaminverbindungen stets die größte Bildungswärme, ganz offensichtlich eine Folge der sterischen Verhältnisse, da gerade diese beiden Amine unter Ringschluß an das Metall gebunden sind. Im Gegensatz hierzu fungiert, wie aus den geringen Wärmetönungen<sup>3)</sup> zu schließen, das o-Phenylendiamin nur koordinativ einwertig, was schon früher aus dem Verhalten der Verbindungen gegen  $\text{NH}_3$ -Gas geschlossen wurde. Selbst in der Kobalt(II)-Chloridverbindung mit nur einem Mol o-Phenylendiamin besetzt dieses vielleicht nur eine K.-St., da bei Annahme zweier Nebenvalenzen die auf eine Valenz gerechnete Bildungswärme nur ebenso groß wäre wie in dem Chlorid mit 4 o-phen. Indessen kann gerade hier die Abweichung der Wärmetönung vom normalen Verlauf auch durch das Auftreten eines konstitutiv neuen Typs gedeutet werden.

Die ermittelten Wärmetönungen stellen nun nicht die wirklichen Reaktionswärmen dar, denn die nach außen abgegebene Wärmemenge ist gleich der freiwerdenden Anlagerungsenergie, vermindert um die Aufweitungsarbeit, die bei der Vergrößerung des Ionenabstandes im ursprünglichen Kristallgitter auf den Ionenabstand im Gitter der gebildeten Komplexverbindung geleistet werden muß. In Anlehnung an die von W. BILTZ und H. G. GRIMM<sup>4)</sup> an Ammoniakaten angestellten Überlegungen, gilt auch bei den in Rede stehenden Fällen für die Gesamtbildungs-

<sup>1)</sup> Z.A. = Zentralatom.

<sup>2)</sup> Vgl. auch das Verhalten gegen  $\text{NH}_3$ -Gas, S. 104.

<sup>3)</sup> Vgl. aber auch S. 118.

<sup>4)</sup> W. BILTZ u. H. G. GRIMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 63. — Die Ermittlung der Affinitätsgrößen in den vorliegenden Fällen ist daher noch nicht möglich ( $U'$  ist unbekannt); zum Vergleich können jedoch die bei 0° gelieferten Wärmemengen wenigstens in erster Näherung als ein Maß für die Affinität angesehen werden.



wärme einer Metallsalzaminverbindung:  $Q = U' - U - \lambda$  oder  $Q = U' - (U + \lambda)$ , wobei  $U'$  definiert ist als diejenige Arbeit, die zur Zerlegung des Komplexes in seine gasförmigen Ionen und Aminmoleküle nötig ist (Gitterenergie des Komplexes), und  $U$  die Gitterenergie des reinen Salzes,  $\lambda$  die molekulare Verdampfungswärme des Amins bedeutet. Die stets in Erscheinung tretende Zunahme der Bildungswärmen von Aminkomplexen desselben Bautyps in der Richtung Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid ist so eine Folge des Sinkens der Gitterenergie  $U$  des Salzes in derselben Richtung, mit steigendem Radius des Anions. Der Vergleich der Stabilitätsverhältnisse der kristallisierten Komplexe ein und desselben Metallsalzes ( $U = \text{konstant}$ ) mit verschiedenen Aminen oder mit den bekannten Verhältnissen der betreffenden Ammoniakate ist dagegen erst auf Grund der Kenntnis der molekularen Verdampfungswärme des Amins möglich. Die Bildungswärmen der Metallsalzaminverbindungen erscheinen so im wesentlichen deshalb viel geringer als die der Ammoniakate (vgl. Fig. 3), weil bei der Entstehung der Verbindungen die Amine im flüssigen (oder festen), das  $\text{NH}_3$  im gasförmigen Zustand sich befinden. Addiert man demnach zur gemessenen Bildungswärme der Aminkomplexe die molekulare Verdampfungswärme des betreffenden Amins, so daß man die bei der Entstehung der Komplexe aus gasförmigem Amin und festem Salz gelieferte Wärme erhält, so ergibt sich für die analog zusammengesetzten Pyridin- und Anilinverbindungen, sowie die Ammoniakate<sup>1)</sup> die folgende Zusammenstellung, in der  $Q$  die Bildungswärme pro Mol gasförmigen Amins bzw.  $\text{NH}_3$  bedeutet<sup>2)</sup>.

Tabelle 5.

Verbindung	$Q$	Verbindung	$Q$	Verbindung	$Q$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ Pyridin}$	20,3	$\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ Pyridin}$	20,8	$\text{CoJ}_2 \cdot 2 \text{ Pyridin}$	21,3
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ Anilin}$	19,1	$\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ Anilin}$	19,9	$\text{CoJ}_2 \cdot 2 \text{ Anilin}$	20,9
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$	19,9	$\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$	20,6	$\text{CoJ}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$	19,9
				$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{ Pyridin}$	16,5
				$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$	16,4

<sup>1)</sup> Die Werte für diese Ammoniakate s. W. BILTZ u. B. FETKENHEUER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 97, 134.

<sup>2)</sup> Molekulare Verdampfungswärme für Pyridin = 8,1 Cal, für Anilin = 10,2 Cal, je beim Siedepunkt. — Die molekulare Verdampfungswärme der anderen Amine ist noch nicht bekannt; von weiteren Vergleichen ist daher Abstand genommen. Versuche zur Ermittlung dieser Werte durch Aufnahme der Tensionskurven der betreffenden Amine sind im Gang; zugleich soll die Verdampfungswärme der Amine möglichst auch für 0° ermittelt werden.

Sämtliche Werte werden somit einander sehr ähnlich; die Bildungswärmen der Pyridinkomplexe übertreffen sogar jeweils diejenigen der analogen Ammoniakate um 0,1—0,4 Cal. Diese zwar sehr kleinen Unterschiede sind jedenfalls prinzipieller Art; die Abweichungen befinden sich immerhin bereits gerade außerhalb der Meßfehler. Größere Unterschiede, auch im einzelnen, liegen nach bisherigen Ergebnissen bei den analogen Komplexen der Eisen(II)-halogenide vor, womit offenbar bereits spezifisch-chemische Einflüsse des Kations ( $\text{Co}^{++}$  oder  $\text{Fe}^{++}$ ) zur Geltung kommen. — Die Bildungswärmen der Äthylendiaminverbindungen der Kobalthalogenide, bezogen auf gasförmiges Diamin, übertreffen voraussichtlich die der entsprechenden Ammoniakate weit mehr, als es bei den Pyridinverbindungen der Fall ist. Ebenso beruhen die gemessenen, relativ kleinen Wärmetönungen bei den o-Phenylendiaminverbindungen zum Teil darauf, daß sich hier das Amin im kristallisierten Zustand befindet.

Vergleicht man schließlich bei den bekannten Kobalt(II)-halogenid-Pyridinverbindungen die auf 1 Mol Pyridin berechneten Werte der Bildungswärmen, so fällt auf, daß dieselben offenbar 8,5 cal — bei  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{Pyr.}$  — nicht unterschreiten. Die Tetra-Pyridinverbindung des Kobalt(II)-Chlorids erreicht diese Grenze bereits sehr nahe, eine Hexaverbindung würde wesentlich unter diesem Wert liegen. Darin liegt jedenfalls begründet, daß kristallisierte Hexapyridinverbindungen vom  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  unter gewöhnlichen Bedingungen<sup>1)</sup> nicht existieren. Aus ähnlichen Gründen entstehen offenbar für gewöhnlich keine festen Verbindungen mit 4 Mol Anilin oder mit mehr als 2 Mol Hydrazin, deren Bildungswärme pro Amin erheblich unter den betreffenden Minimalwerten 8,9 bzw. 10,9 Cal liegen würden<sup>2)</sup>. Eine tiefere Begründung für diese Erscheinung ist jedenfalls auch erst möglich, wenn außer der Gitterenergie der Salze noch die der betreffenden Komplexe bekannt ist.

<sup>1)</sup> Betreffs der Möglichkeit ihrer Existenz als Solvate in Pyridinlösung oder bei tiefen Temperaturen, vgl. S. 104, Anm. 2.

<sup>2)</sup> Dagegen wäre die Existenz eines Di-Hydrazin-Kobalt(II)-jodis oder die von Hexa-o-Phenylendiamin-Verbindungen des  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{CoJ}_2$  energetisch auch unter gewöhnlichen Bedingungen an sich ohne weiteres denkbar.

**Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, November 1929.**

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1929.



**Azeotropismus in binären Systemen,  
bestehend aus einem Alkohol, gemischt mit einem Amin,  
einem Nitroderivate, einem Äther (Oxyd), oder Wasser.**

Von MAURICE LECAT.

Einige unserer jüngsten Arbeiten beziehen sich auf den Azeotropismus von binären Systemen, deren eine Komponente ein Alkohol, die andere aber ein Kohlenwasserstoff, ein Halogenkohlenwasserstoff, ein Ester, ein Phenol, oder ein Amid ist. Die vorliegende Arbeit bildet insofern einen Abschluß, als hier noch einige andere Körperklassen in Betracht kommen und die azeotropischen Verhalten untereinander verglichen werden.

Unter konstantem Druck destilliert jede chemische Substanz bei gleicher Temperatur. Azeotropismus ist die Konstanz des Siedepunktes  $t$  während der Destillation gewisser homogener Mischungen von Körpern unter gleichem Druck. Diese Mischungen sind die Azeotropen. In einem binären System sei  $C$  die Konzentration einer Komponente. Im allgemeinen kann eine Mischung, wenn  $C$  bestimmt ist, nur bei einem Druck  $p$  azeotropisch sein (mitunter bei 2 Drucken). Und wenn  $C$  unbestimmt ist, kann der Azeotropismus nur in einem bestimmten Druckintervall existieren, das von den Bestandteilen des Systems abhängig ist. Auf der Isobare (Kurve  $C, t$ ) wie auf der Isotherme (Kurve  $C, p$ ) ist der azeotrope Punkt ein Extremum. Je nachdem die Isobare ein Minimum hat (der häufigste Fall) oder ein Maximum (für die Isotherme gilt das Gegenteil), heißt der Azeotropismus positiv oder negativ. [Nach der aufgestellten Terminologie in Comptes rendus **183** (1926), 880]. Die azeotropische Abweichung  $\delta$ , Erniedrigung oder Erhöhung, ist der Unterschied der Siedepunkte des Azeotropen und des mehr oder weniger flüchtigen Bestandteiles. Die Entmischung eines Azeotropen findet statt bei einer Temperatur  $\xi$  unterhalb des Siedepunktes  $t$  des Azeotropen. Aber ein Eutektikum läßt zwei flüssige Phasen für das Sieden zu, mag nun teilweise Mischbarkeit vorliegen oder gar keine. Bei Eutexie (häufig bei Anwesenheit von Glykol, Acetamid, Ameisensäure oder Nitromethan) ist

die Abweichung immer eine Erniedrigung. Im weiteren Sinne umfaßt der Azeotropismus die Eutexie.

Ein Ergebnis möge schon hier hervorgehoben werden: ein Alkohol zeigt negativen Azeotropismus ausschließlich mit Phenolen<sup>1)</sup>.

Der Destillationsdruck sei stets 760 mm.

Wir bezeichnen mit  $\Delta$  den Unterschied zwischen den Siedepunkten ( $E_x$  und  $E_y$ ) der Komponenten ( $X$  und  $Y$ ), mit  $\delta$  den Absolutwert des (in dieser Arbeit stets negativen) Unterschiedes zwischen der azeotropischen Siedetemperatur und  $E_x$  oder  $E_y$  (Kp.-Erniedrigung).

Wenn die Glieder einer Reihe chemisch gleichartiger Körper  $Y_i$ , mit einer gewissen Verbindung  $X$  azeotropische Systeme bilden, so lehrt die Erfahrung, daß die Punkte  $(\Delta_i, \delta_i)$ , welche in Cartesianischen Koordinaten ( $\Delta$  und  $\delta$ ) die Azeotropen  $XY_i$  darstellen, sich oftmals in die Nähe einer Parabel lagern, welche den Genauigkeitsanforderungen entsprechend als zweiten oder dritten Grades aufgefaßt werden kann<sup>2)</sup>. Die große Wichtigkeit dieser Tatsache für die organische, sowohl technische wie wissenschaftliche Chemie braucht kaum hervorgehoben zu werden. Für zwei chemisch bestimmte Verbindungen  $X$  und  $Y$  erlaubt die Kenntnis der entsprechenden  $(\Delta, \delta)$ -Kurve<sup>3)</sup>, oder kürzer  $\delta$ -Kurve, im allgemeinen die Aussage, ob Azeotropismus (oder Eutexie) stattfindet und gegebenenfalls die Berechnung von  $\delta$ . Dieses bildet die Grundlage einer funktionsanalytischen Methode, deren Möglichkeit wir bereits im Jahre 1918 ausgesprochen haben und welche wir demnächst in einer besonderen Veröffentlichung darlegen werden.

Die beiden interessantesten Punkte einer derartigen Kurve sind die Punkte  $\Delta_0$  und  $\delta_0$  auf den Koordinatenachsen. Der Punkt  $\Delta_0$  sowie seine Abszisse beziehen sich sowohl auf verschwindenden Azeo-

<sup>1)</sup> Was kann man über das Vorzeichen des Azeotropismus aussagen in Gegenwart eines hydroxylhaltigen, jedoch nicht alkoholischen Bestandteiles? Die Säuren scheinen niemals einen negativen Wert hervorzubringen, im Gegensatz zu den Phenolen, gemischt mit manchen chemischen Funktionen, wie z. B. Alkoholen (wie im Text bereits bemerkt), Aminen (wenigstens in gewissen Fällen), Ketonen und Estern. Näheres darüber in den beiden vorhergehenden Arbeiten: L'Azéotropisme dans les systèmes binaires contenant un acide, Ann. Soc. scient. Bruxelles 49 (1929), 28—46; L'Azéotropisme dans les systèmes binaires contenant un phénol, Ann. Soc. scient. Bruxelles, ebenda, S. 119—143.

<sup>2)</sup> Auf diese Tatsache haben wir schon vor 12 Jahren hingewiesen.

<sup>3)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 (1927), B, II. Abt., S. 42.



tropismus, als auch auf die Grenze seines Existenzgebietes. Die Größe  $\delta_0$  gibt den azeotropischen Temperaturunterschied an, bei gleichflüchtigen Bestandteilen (da  $\Delta$  Null wird). Der Bruch  $R \equiv \delta_0 : \Delta_0$  drückt die Neigung des Bogens  $\delta_0 \Delta_0$  in bezug auf die  $\Delta$ -Achse aus. Sind die Komponenten  $X$  und  $Y$ , vollkommen mischbar, so ändert sich die Gestalt der Kurven im allgemeinen nur wenig. Man darf wohl behaupten, daß  $R$  oftmals ungefähr gleich  $1/4$  ist, und daß es selten vorkommt, daß die Werte  $1/6$  und  $1/3$  überschritten sind.

Dies setzt jedoch voraus, daß das Vorzeichen der Größe  $\Delta$  willkürlich gewählt werden darf (wir haben es bisher noch nicht erwähnt). Die Änderung des Vorzeichens bringt jedoch eine Veränderung der azeotropischen Konzentration mit sich. Im Fall, daß  $X$  sich in  $Y$  nicht vollkommen löst, verändert die letztere im allgemeinen die Mischbarkeit, und da diese einen großen Einfluß auf Dampfdruck und Siedetemperatur ausübt<sup>1)</sup>, so spaltet sich dann die  $\delta$ -Kurve in zwei „Äste“: einen unteren  $\delta_B$  und einen oberen  $\delta_H$ <sup>2)</sup>, beide vom Punkte  $\delta_0$  aus, welcher ein Knickpunkt ist. Die Zahl  $\Delta_0$  läßt sich für  $\delta_B$  ungefähr angeben, jedoch meistens nicht für  $\delta_H$ , der zur  $\Delta$ -Achse asymptotisch verläuft. Auf einem Teil, wenigstens von  $\delta_H$  und manchmal auch von  $\delta_B$ , beobachtet man Eutexie. In dieser Arbeit bezieht sich gegebenenfalls  $\delta_H$  auf diejenigen Systeme, wo  $E_x < E_y$ , indem  $X$  den Alkohol oder das Wasser bedeutet.

Hingegen ist die Konzentrationskurve ( $\Delta, C$ ) natürlich immer gespalten und ihre Zweige  $C_B$  und  $C_H$  entsprechen den beiden Vorzeichen von  $\Delta$ . Hier bezeichnet  $C$  die prozentuale Konzentration, jedoch nicht die molare, sondern die Massenkonzentration, und zwar diejenige von  $X$  (so daß  $Y$  gleich  $100 - C$  wird). Für  $\Delta$  gleich Null bekommt dann  $C$  seinen bedeutsamsten Wert  $C_0$ .

Wir wollen die wesentlichsten Resultate unserer früheren, auf azeotropische, alkoholhaltige, binäre Systeme bezüglichen Arbeiten hier kurz vorausschicken. Wird  $\delta$  als Funktion von  $\Delta$  ausgedrückt, so wird, um Dezimalbrüche möglichst zu vermeiden,  $\Delta_1 = \Delta : 100$ , indem die Einheit für  $\Delta_1$ , also  $100^0$  wird (diejenige für  $\Delta$  jedoch 1). Zu dem  $\Delta$ -Polynome fügen wir drei eingeklammerte Zahlen hinzu:

<sup>1)</sup> Wir gedenken demnächst einen Aufsatz zu veröffentlichen über die quantitativen Beziehungen zwischen der Kp.-Erniedrigung  $\delta$ , der Konzentration  $C$  und der Entmischungstemperatur  $\xi$  für bestimmte Verbindungsklassen.

<sup>2)</sup> Der Einfachheit halber sind die  $\Delta$ -Werte unabhängig von ihrem Vorzeichen im Sinne der positiven Abszissenachse eingetragen, was die Bezeichnungen im Text rechtfertigt.

$\Delta_0$ , 1000  $R$  und  $C_0$ . Die von  $\Delta$  unabhängige Zahl  $\delta_0$  könnte natürlich schon aus dem Polynom abgelesen werden, nicht aber  $\Delta_0$ , welche die kleinste Wurzel der Gleichung  $\delta = 0$  ist.

Für Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> ergeben sich für die azeotropische Temperaturerniedrigung<sup>2)</sup> folgende Ausdrücke:

Methanol . . . .	$15,8 - 46,2 \cdot \Delta_1 + 46,5 \cdot \Delta_1^2 - 16 \cdot \Delta_1^3$	(102; 155; 26)
Äthanol . . . .	$13,6 - 48 \cdot \Delta_1 + 60,6 \cdot \Delta_1^2 - 28 \cdot \Delta_1^3$	(70; 194; 30)
Propanole . . . .	$12 - 42,5 \cdot \Delta_1 + 37,5 \cdot \Delta_1^2$	(55; 218; 35)
Butanole . . . .	$9,7 - 41,7 \cdot \Delta_1 + 47 \cdot \Delta_1^2 - 0,5 \cdot \Delta_1^3$	(45; 215; 40)
Isobutylcarbinol	$7,5 - 35 \cdot \Delta_1 + 40 \cdot \Delta_1^2$	(37,5; 200; 43)
Dimethyläthylcarbinol . . . .	$\delta_0 = 7 \sim, \Delta_0 = 30 \sim$	
Glykol <sup>3)</sup> . . . .	$\delta_B = 23 - 53 \cdot \Delta_1 + 36 \cdot \Delta_1^2 - 6 \cdot \Delta_1^3$	(100; 230; 36)
Glykol <sup>4)</sup> . . . .	$\delta_{H.as.} = 23 - 46 \cdot \Delta_1 + 25 \cdot \Delta_1^2$	für $\Delta_1 < 1,2$
Glycerin . . . .	$\delta_B = 26,8 - 57,3 \cdot \Delta_1 + 3,7 \cdot \Delta_1^2 - 6 \cdot \Delta_1^3$	für $\Delta_1 < 1; C_0 = 37$

Man ersieht daraus, daß für Methanol  $\delta_0$  viel größer und  $R$  kleiner ist, als für die anderen einwertigen Alkohole<sup>5)</sup>. Dieses hängt damit zusammen, daß das schwach alkylierte Carbinol die Kohlenwasserstoffe weniger löst. Oft liegt die Entmischungstemperatur eines Azeotrops nicht sehr weit unter dem Siedepunkte. Für Monoalkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ergeben sich im allgemeinen geringere, mit Polymethylenen dagegen größere  $\delta$ - und  $\Delta_0$ -Werte, als sich aus den Formeln berechnen lassen. Mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Übereinstimmung am besten. Für Polyalkohole, welche ja stark assoziiert sind, nimmt  $\Delta_0$  (wie in den beiden letzten Formeln) sehr hohe Werte an, und man beobachtet meistens Eutexie.

Die Halogenkohlenwasserstoffe<sup>6)</sup> verhalten sich den Kohlenwasserstoffen ähnlich. Für die azeotropischen Temperaturernied-

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Bruxelles 48, B, II. Abt. (1928), 105—120.

<sup>2)</sup> Auch die Phenole geben mit Kohlenwasserstoffen ausschließlich positiven Azeotropismus.

<sup>3)</sup> Dieser Ausdruck darf nur für  $\Delta_1 < 0,8$  als gesichert gelten.

<sup>4)</sup> Die Bezeichnung  $\delta_{H.as.}$  erinnert daran (wie auch im folgenden), daß der obere Zweig der  $\delta$ -Kurve zur  $\Delta$ -Achse asymptotisch verläuft.

<sup>5)</sup> Die  $\delta$ -Kurve hat allerdings zwei Äste, doch verlaufen dieselben nahe genug gleich, als daß es sich praktisch kaum lohnen würde, auf die einheitliche Formel zu verzichten. Dies gilt a fortiori für die folgenden Monole. — Es ist oft sehr schwierig, eine azeotropische Temperaturerniedrigung von weniger als 0,05° C wahrzunehmen, geschweige denn zu messen.

<sup>6)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Bruxelles 47, II. Abt. (1927), 39—62; Compt. rend. Paris 184 (1927), 816—818.



rigungen<sup>1)</sup> ergeben sich die folgenden, mit der Erfahrung bis auf 0,3° C übereinstimmenden Formeln:

Methanol. . . . .	$13,6 - 52 \cdot \Delta_1 + 50 \cdot \Delta_1^2$	(55; 247; 18)
Äthanol . . . . .	$12,3 - 65,6 \cdot \Delta_1 + 138 \cdot \Delta_1^2 - 112 \cdot \Delta_1^3$	(50; 246; 20)
Propanole . . . . .	$8,8 - 36 \cdot \Delta_1 + 36,2 \cdot \Delta_1^2$	(43,4; 203; 26)
Butanole <sup>2)</sup> . . . . .	$8,5 - 43 \cdot \Delta_1 + 53,5 \cdot \Delta_1^2$	(37; 230; 28)
Isobutylcarbinol . . .	$7,5 - 42,4 \cdot \Delta_1 + 56 \cdot \Delta_1^2$	(28; 268; 33)
Dimethyläthylcarbinol	$4,5 - 43 \cdot \Delta_1 + 100 \cdot \Delta_1^2$ <sup>3)</sup>	(21; 214; 30)
Cyclohexanol . . . . .	$5 - 60 \cdot \Delta_1 + 180 \cdot \Delta_1^2$	(17; 278; 40)
Glykol. . . . .	$\delta_B = 22,7 - 57 \cdot \Delta_1 + 44,3 \cdot \Delta_1^2 - 10 \cdot \Delta_1^3$	(95; 239; 36)

Merklichen Abweichungen begegnet man nur bei den Polyhalogenkohlenwasserstoffen. So sind z. B. für Chloroform die berechneten Werte zu groß, für CCl<sub>4</sub> dagegen zu klein<sup>4)</sup>. Der im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen steilere Verlauf der Kurven unterscheidet sich hier nur wenig<sup>5)</sup>; die beiden ersten sind sogar beinahe parallel und ihre  $\Delta_0$ -

<sup>1)</sup> Auch für die Phenole ist der Azeotropismus stets positiv; außerdem sind die Kurven denen der Alkohole ungefähr parallel.

<sup>2)</sup> Die Formel gilt wenigstens für die zwei primären Butanole. Für die beiden anderen Butylalkohole sind die experimentellen Daten noch unzureichend, wie auch in dem Falle der oben betrachteten Kohlenwasserstoffe. — Vgl. nächste Bemerkung.

<sup>3)</sup> Wie aus dem Beispiel der Kurven für Dimethyläthylcarbinol und für Isobutylcarbinol zu ersehen ist, haben nicht alle Pentanole dieselbe  $\delta$ -Kurve. Deshalb bewahrheitet es sich nicht, daß ein und dieselbe  $\delta$ -Kurve auf verschiedene Isomere anwendbar sei. Im Falle von vier Kohlenstoffatomen ist es wohl wahrscheinlich, daß Trimethylcarbinol ebenfalls eine Ausnahme bildet (dieser Butylalkohol siedet 25,5° C niedriger als das primäre Isobutanol). Die Verzweigung der Kette erhöht die Flüchtigkeit und erniedrigt den Assoziationsgrad, wodurch sich die Verminderung des azeotropischen Temperaturunterschiedes erklärt. — Als praktische Regel erweist sich als genügend, die ( $\Delta$ ,  $\delta$ )-Kurven als gleich anzunehmen für normales Butanol und primäres Isobutanol einerseits und für normales Propanol und Isopropanol andererseits; jedoch hat wahrscheinlich ein Isoalkohol eine von dem Koordinatenanfang weniger entfernte Kurve als diejenige des entsprechenden Normalalkohols.

<sup>4)</sup> Näheres ersieht man aus: Compt. rend. 184 (1927), 816; Ann. Soc. scient. Bruxelles 47, II. Abt. (1927), 42 ff. — Obgleich wir der Kürze halber die ( $\Delta$ ,  $C$ )-Formeln hier nicht wiedergeben (siehe die eben zitierten Arbeiten), möchten wir doch bemerken, daß eine Anomalie der  $\delta$  eine auch quantitativ entsprechende für  $C$  mit sich bringt. In der Tat wird auch die wirkliche (anormale) Konzentration durch die ( $\Delta$ ,  $C$ )-Beziehung noch ausgedrückt, wenn nur in letzterer für  $\Delta$  der fiktive in der ( $\Delta$ ,  $\delta$ )-Formel dem wirklichen  $\delta$  entsprechende Wert eingesetzt wird. Diese Bemerkung gilt nicht allein für die Paare (Alkohole, Halogenkohlenwasserstoffe); sie hat eine allgemeine Bedeutung.

<sup>5)</sup> Für kleine  $\Delta$ -Werte würden die Propanole sich abweichend verhalten; doch bedarf dieses weiterer Bestätigung.

Werte sind fast gleich (55 und 50), im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen. Das Methanol löst eben die Halogenkohlenwasserstoffe leicht.

Für die Ester<sup>1)</sup> ist der Azeotropismus noch stets positiv<sup>2)</sup> und bekommt  $\delta$  die Werte:

Methanol . . . . .	$9 - 85 \cdot \Delta_1 + 330 \cdot \Delta_1^2 - 485 \cdot \Delta_1^3$	(30; 300; 37)
Äthanol . . . . .	$7 - 63 \cdot \Delta_1 + 154 \cdot \Delta_1^2 - 50 \cdot \Delta_1^3$	(25; 280; 33)
Propanole . . . . .	$5 - 56 \cdot \Delta_1 + 170 \cdot \Delta_1^2 - 40 \cdot \Delta_1^3$	(20; 250; 42)
Butanole . . . . .	$3,5 - 47,5 \cdot \Delta_1 + 150 \cdot \Delta_1^2$	(12; 292; —)
Glycerin . . . . .	$\delta_B = 21 - 40 \cdot \Delta_1 + 14 \cdot \Delta_1^2$	(70; 300; —)

die parallel verlaufenden Kurven sind wiederum steiler als bei den Halogenkohlenwasserstoffen und a fortiori bei den Kohlenwasserstoffen. Die Ester der anorganischen Säuren, welche übrigens in geringer Anzahl sind, geben experimentelle, anormal hohe  $\delta$ -Werte. Die organischen Ester hingegen passen sich den Formeln sehr gut an. Die Überschreitung beträgt für Äthylnitrat 1,5—4 (je nach dem betrachteten Alkohol) und ist für die Borate kaum geringer.

Für Wasser, das man etwa als Alkohol auffassen wollte:

$$\begin{aligned}\delta_B &= 18,3 - 58 \cdot \Delta_1 + 40 \cdot \Delta_1^2 & (47,5; 385; 11,5), \\ \delta_{H.as.} &= 18,3 - 37 \cdot \Delta_1 + 19,7 \cdot \Delta_1^2 & \text{für } \Delta_1 \leq 1, \\ &= 2,3 - 1,5 \cdot \Delta_1 \sim & \text{für } 1 < \Delta_1 < 1,5.\end{aligned}$$

Für die Ketone<sup>3)</sup>, gemischt mit einwertigen Alkoholen, beträgt die Erniedrigung  $\delta_0$ <sup>4)</sup> weniger als 5 und  $\Delta_0$  weniger als 15; keinesfalls aber ist der Azeotropismus stark ausgeprägt. Für Glykol jedoch

$$\begin{aligned}\delta_B &= 13,2 - 41 \cdot \Delta_1 + 30 \cdot \Delta_1^2 & (67, 197, 50), \\ \delta_{H.as.} &= 13,2 - 35 \cdot \Delta_1 + 27 \cdot \Delta_1^2 & \text{bis wenigstens } \Delta_1 = 1,\end{aligned}$$

je nachdem der Alkohol weniger oder mehr Flüchtigkeit hat als das Keton.

In den Systemen (Alkohole, Phenole)<sup>5)</sup> ist der Azeotropismus

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Brux. 48, B, II. Abt. (1928), 1—18.

<sup>2)</sup> Ist die dem Ester beigemischte Substanz ein Phenol (anstatt eines Alkohols), so ist der Azeotropismus stets negativ.

<sup>3)</sup> Die Untersuchungen über den Azeotropismus in den Systemen (Alkohole, Ketone) konnten bisher noch nicht in extenso veröffentlicht werden, da sie noch nicht abgeschlossen sind. Sie erweisen sich als ziemlich schwierig. Daher sind die im Texte angegebenen Zahlen und Formeln nicht als definitiv zu betrachten, obgleich sie sich jetzt schon als nützlich erweisen können.

<sup>4)</sup> Im Falle der Phenole (mit Ketonen gemischt) ist der Azeotropismus stets negativ.

<sup>5)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Bruxelles 49 B (1929), 119—143.



negativ, mit Ausnahme der Paare (Glykol, o-, m-, p-Kresole), wo  $\delta$  gleich +1,5, +2,2, +2,2 ist<sup>1)</sup>. Unabhängig vom Vorzeichen des Azeotropismus ist der Absolutwert des Temperaturunterschiedes ungefähr<sup>2)</sup>

$$4 - 47 \cdot \Delta_1 + 130 \cdot \Delta_1^2 \quad (14, 286, -).$$

Die Paare (Alkohole, Amide) werden hier nicht besprochen<sup>3)</sup>.

Wir kommen jetzt zum Hauptgegenstande dieser Arbeit.

Die Anlage der azeotropischen Tabellen ist dieselbe wie in unseren früheren Veröffentlichungen. So sind z. B. in der Darstellung der Systeme (Alkohole, Amine), die Amine nach sinkender Flüchtigkeit geordnet und bilden je die Überschrift einer Tabelle. In der ersten Spalte findet man die Alkohole nach demselben Prinzip geordnet, in der zweiten die Siedepunkte der Alkohole, in der dritten die azeotropischen Siedepunkte (\* bedeutet Eutexie), in der vierten die prozentuale Gewichtskonzentration des Amins (nach welchem die Tabelle bezeichnet ist), in der fünften die bei der Mischung beobachtete Temperaturänderung<sup>4)</sup>, in der sechsten und letzten Spalte die Namen der Beobachter mit event. Literaturangaben. In Abwesenheit letzterer rühren die Beobachtungen vom Verfasser dieser Arbeit her. In diesem Falle bedeutet z. B. A, 304, daß das System unter der Nummer 304 besprochen wird in den Tabellen unseres

<sup>1)</sup> Da mit dem gewöhnlichen Phenol  $\Delta$  sehr groß ist, kann kein Azeotropismus stattfinden, doch ist der Zeotropismus negativ. [Das Vorzeichen des Zeotropismus entspricht definitionsmäßig demjenigen des Azeotropismus, indem die Isobare (oder entsprechende Isotherme) in beiden Fällen nämlich gekrümmt ist]. — Das im Vergleiche zu Glykol wenig assoziierte Pinakon (Tetramethylglykol) gibt mit Phenol einen negativen, und zwar beträchtlichen ( $\delta = -3,3$ ) Azeotropismus.

<sup>2)</sup> Abweichend verhalten sich die Paare (Phenol, Pinakon oder Cyclohexanol), wo der wirkliche  $\delta$ -Wert den berechneten beträchtlich überschreitet; das Gegenteil findet statt für das azeotropische System (Thymol, n-Decylalkohol). Das Thymol — und dieses ist eine allgemeine Tatsache — gibt oftmals wenig gekrümmte und sogar geradlinige Isobaren.

<sup>3)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Bruxelles 47, B, II. Abt. (1927), 87—97, besonders 89—90.

<sup>4)</sup> Wir möchten an die in unseren früheren diesbezüglichen Arbeiten aufgestellten Bezeichnungen erinnern. 2,7 ohne Vorzeichen (d. h. positiv) bedeutet eine Temperaturerniedrigung von 2,7 bei der azeotropischen Konzentration (welche in der vierten Spalte angegeben ist); 25: — 1,2 bedeutet eine Temperaturerhöhung für 25 Gew.-% der in der Überschrift der Tabelle angegebenen Hauptschubstanz. Die Mischung ist stets bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 18°) vorgenommen.

Buches L'Azéotropisme (Brüssel, 1918); XIII, 37 bedeutet, daß dem System die Nummer 37 zukommt in der dreizehnten unserer vierzehn bisher erschienenen Listen von Nouveaux Azéotropes binaires<sup>1)</sup>. Ein Strich bedeutet, daß die betreffenden Angaben noch nicht veröffentlicht wurden. Das Zeichen ~ bedeutet „ungefähr“.

#### Alkohole und Amine.

Diäthylamin (55,9).					
Methanol. . . . .	64,7	zeotropisch	78: -13,5	— <sup>2)</sup>	
Beim Siedepunkt merklich chemisch verändert					
Isobutylamin (68,0).					
Methanol. . . . .	64,7	} Beim Siedep.	50: -18	— <sup>3)</sup>	
Äthanol . . . . .	78,32		merkl. chem. veränd.	—	
Anilin (184,35).					
n-Hexylalkohol . . . .	157,85	zeotropisch	5: 1,0	—	
Cyclohexanol . . . . .	160,65	„	5: 0,8	A, 259; —	
o-Methyleyclohexanol .	168,5	168,0~	10: 1,5	—	
Furfuralkohol. . . . .	169,35	168,5~	1,7	—	
Pinakon . . . . .	174,35	172,0~	40~	—	
n-Heptylalkohol . . . .	176,15	174,8	30	3,5	—
Sek. Oktylalkohol . . .	180,4	179,0	36	35: 4,4	A, 260; —
n-Oktylalkohol . . . . .	195,15	183,95	83	3,1; 87: 2,5	I, 56
Äthylenglykol . . . . .	197,4	180,55	76	-1,5; 90: -1,6	I, 15
Linalool . . . . .	198,6	zeotropisch	95: 0,7	—	
Benzylalkohol . . . . .	205,2	„	95: 0,5	—	
Dimethyl-o-toluidin (185,3).					
Sek. Oktylalkohol . . .	180,4	179,0	35	4,2	—
n-Oktylalkohol . . . . .	195,15	184,8	80	3,0	—
Äthylenglykol . . . . .	197,4	*169,3	77,0	<sup>4)</sup>	XIII, 171
Linalool . . . . .	198,6	zeotropisch	95: 0,7	—	
Benzylalkohol . . . . .	205,2	fast azeotr.	95: 0,6	—	
Dimethylanilin (194,05).					
n-Heptylalkohol . . . .	176,15	fast azeotr.	—	—	
Sek. Oktylalkohol . . .	180,4	180,0~	—	10: 1,6	—
n-Oktylalkohol . . . . .	195,15	191,75	50,5	4	VIII, 1 <sup>5)</sup>
Äthylenglykol . . . . .	197,4	175,85	66,5	$\xi = 171,4$	VII, 58a <sup>6)</sup>
Linalool . . . . .	198,6	193,9	85~	90: 1,3; 85: 1,0	IX, 18
Benzylalkohol . . . . .	205,2	193,9	93,5	91: 1,0~	VIII, 2
Borneol . . . . .	213,4	zeotropisch	—	—	VII, 143
Menthol . . . . .	216,4	„	—	—	IX, 239
$\alpha$ -Terpineol. . . . .	218,0	„	95: 0,6	—	IX, 110

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. Soc. scient. Brux. 49 B (1929), 109.

<sup>2)</sup> Bei 17° C gemischt.

<sup>3)</sup> Bei 19° C gemischt.

<sup>4)</sup> Etwa 18,5% des Totalvolumens kommen bei 20° C auf die dichtere (an Äthylenglykol reichere) Phase.

<sup>5)</sup> Eine größere Strecke der Isobare ist praktisch horizontal.

<sup>6)</sup> Etwas über ein Viertel kommt bei 20° C auf die dichtere (an Äthylenglykol reichere) Phase.  $\xi$  bedeutet die Entmischungstemperatur.



## Methylanilin (196,1).

Sek. Oktylalkohol . . .	180,4	fast azeotr.	10 : 1,7	—
n-Oktylalkohol . . .	195,15	193,0   43	4,5	—
Äthylenglykol . . .	197,4	181,6   59,8	$\xi = 70$	— <sup>1)</sup>
Linalool . . .	198,6	195,8   70	2,8	—
Benzylcarbinol . . .	205,2	fast azeotr.	90 : 1,0	A, 262; —
Borneol . . .	213,4	zeotropisch	—	—
Menthol . . .	216,4	„	—	—

## o-Toluidin (200,3).

n-Oktylalkohol . . .	195,15	194,5   —	5 : 0,5~	IX, 13
Äthylenglykol <sup>2)</sup> . . .	197,4	186,45   57,5	44 : — 2,4	A, 264; VII, 58 b
Linalool . . .	198,6	198,3~   —	20 : 2,5	—
Benzylalkohol . . .	205,2	Zeotr. Isobare nur wenig ge- krümmt	87 : 0,0~	VII, 142
Borneol . . .	213,4		—	IX, 218

## p-Toluidin (200,5).

n-Oktylalkohol . . .	195,15	194,4   33	—	—
Äthylenglykol . . .	197,4	186,6   60	—	—
Benzylalkohol . . .	205,2	zeotropisch	—	A, 263
Borneol . . .	213,4	zeotr. Isob. fast geradlinig	—	—
Menthol . . .	216,4	zeotropisch	—	—

## m-Toluidin (203,2).

Äthylenglykol . . .	197,4	187,5   58	—	—
Benzylalkohol . . .	205,2	203,1   53	—	—
Borneol . . .	213,4	zeotropisch	—	—
Menthol . . .	216,4	„	—	—

## Äthylanilin (205,5).

n-Oktylalkohol . . .	195,15	194,7   17	2,5	—
Äthylenglykol . . .	197,4	183,7   57	$\xi = 126,5$	— <sup>3)</sup>
Linalool . . .	198,6	fast azeotr.	10 : 1,3	—
Benzylalkohol . . .	205,2	202,7   47	50 : 4,8	A, 266; —
Borneol . . .	213,4	zeotropisch	—	A, 267; —
Menthol . . .	216,4	„	—	—
$\alpha$ -Terpineol . . .	218,0	„	90 : 1,4	—
Benzylcarbinol . . .	219,4	fast azeotr.	95 : 0,7	—

## Diäthylanilin (217,05).

n-Oktylalkohol . . .	195,15	zeotropisch	5 : 1,0	—
Äthylenglykol . . .	197,4	*183,4~   67~	—	VIII, 117
Linalool . . .	198,6	zeotropisch	5 : 0,8~	IX, 173; —
Benzylalkohol . . .	205,2	204,1   25	2,0	IV, 51; —
Borneol . . .	213,4	zeotropisch <sup>4)</sup>	—	XIV, 206 a
Menthol . . .	216,4	215,4   43,5	—	—
$\alpha$ -Terpineol . . .	218,0	215,5~   53~	47 : 4,4~	III, 41; —
Benzylcarbinol . . .	219,4	213,95   58	67 : 2,3	III, 18
Citronellol . . .	224,4	azeotropisch?	90 : 1,2	—
Geraniol . . .	229,6	zeotropisch	90 : 1	IX, 111
n-Decylalkohol . . .	232,8	fast azeotr.	95 : 0,8	—
n-Phenylpropanol . . .	235,6	217,0(?)   az.?	95 : 0,5	—

<sup>1)</sup> 37,5% des Totalvolumens kommen bei 15° C auf die dichtere (an Äthylenglykol reichere) Phase.

<sup>2)</sup> Die Entmischungstemperatur  $\xi < -8$  und für 0° C die Dichte des Azeotrops ist 1,0652.

<sup>3)</sup> Etwa 40% des Totalvolumens kommen bei 20° C auf die dichtere (an Glykol reichere) Phase.

<sup>4)</sup> Die Isobare ist gegen die  $\Delta$ -Achse stark gekrümmt.

Die vorstehenden Tabellen erlauben folgenden Schluß bezüglich des Azeotropismus in den Systemen (Alkohole, Amine), ausschließlich der aliphatischen Amine, welche bei der Siedetemperatur sich in merklichem Grade chemisch umsetzen (vornehmlich die niederen Termen mit dem Methanol).

Im Falle der einwertigen Alkohole,  $\delta_0 < 4$  und  $\Delta_0 < 18$ ; z. B. für die Octanole  $\delta_0 = 2,7$  und  $\Delta_0 = 14 \sim$ . Für Glykol findet eine Erhöhung des  $\delta$  statt, namentlich wenn die basischen Eigenschaften des Amins stark ausgeprägt sind, was unter anderem durch die Alkylation des  $\text{NH}_2$  bewirkt werden kann<sup>1)</sup>. So z. B. für o-Toluidin  $\delta = 10,95$ , für Mono- und Dimethylaniline  $\delta = 14,5$  und  $18,5$ , für Dimethyl-o-toluidin und Diäthylanilin findet Eutexie statt.

#### Alkohole und Nitroderivate.

Nitromethan (101,1).					
Methanol. . . . .	64,7	64,55	8	11 : 2,4~	VIII, 5; —
Äthanol <sup>2)</sup> . . . . .	78,32	75,95	26,8	8,6 : 2,7	VIII, 21
Isopropanol . . . . .	82,35	79,4	31	9,1; 27 : 8,7	IX, 15; —
Tert. Butylalkohol . .	82,6	79,5	32	—	—
Allylalkohol . . . . .	96,95	89,3	43	10,0	A, 500; —
n-Propanol . . . . .	97,2	89,4	44	10,2	A, 501; — <sup>3)</sup>
Sek. Butylalkohol . .	99,52	91,0	46,5	45 : 8,2	—
Dimethyläthylcarbinol	102,25	93,1	49,5	10,2 <sup>4)</sup>	A, 502; —
Isobutylalkohol . . . .	107,95	94,55	56,5	60 : 7,5 <sup>5)</sup>	A, 503; —
Methylisopropylcarbinol	112,9	96,3	63	—	—
Diäthylcarbinol . . . .	115,4	97,0	67	—	—
n-Butylalkohol . . . .	117,75	98,0	70	8,5	VIII, 8; —
Methylpropylcarbinol .	119,3	98,0	72	9,0	—
Isobutylcarbinol . . .	132,0	100,45	87,7	80 : 8,0	— <sup>6)</sup>
n-Hexylalkohol . . . .	157,85	zeotropisch	—	95 : 4	—
Cyclohexanol . . . . .	160,65	„	—	—	—
Äthylenglykol . . . . .	197,4	„	—	—	—

<sup>1)</sup> In Gegenwart von Phenolen (anstatt Alkoholen) kann die Alkylation des  $\text{NH}_2$  den negativen Azeotropismus in positiven verwandeln, mit dem dazwischen liegenden Zeotropismus. Doch wird in beiden Fällen der Temperaturunterschied durch dieselbe Formel

$$\delta = 2,8 - 40 \Delta_1$$

in befriedigender Weise dargestellt.

<sup>2)</sup> Bei 0° C ist die Dichte des Azeotrops 0,8935.

<sup>3)</sup> Nach (A, 501) würde das Azeotrop bei 89,15° Sieden und wäre: 44: 11,6; 40: 10,8; 50: 13.

<sup>4)</sup> Nicht vollkommen mischbar. Für das Azeotrop  $\xi = 3 \sim$ .

<sup>5)</sup> Die Entmischungstemperatur  $\xi$  des Azeotrops liegt bei 17° C. Bei 9° entspricht die leichtere (an Isobutanol reichere) Phase etwa 47% des Totalvolumens.

<sup>6)</sup>  $\xi = 13,5$ .



## Nitroäthan (114,2).

Methanol . . . . .	64,7	zeotropisch	5 : 1,3	—
Äthanol . . . . .	78,32	„	5 : 1,4	—
Isopropylalkohol . . . . .	82,35	azeotropisch ?	5 : 2,8	—
n-Propylalkohol . . . . .	97,2	94,7 23	20 : 7,8	A, 504; —
Dimethyläthylcarbinol . . . . .	102,25	98,7 30	25 : 8,0	—
Isobutylalkohol . . . . .	107,95	102,5 40	7,1	A, 505; —
n-Butylalkohol . . . . .	117,75	108,0 57	50 : 8	—
Isobutylcarbinol . . . . .	132,0	112,2 78	80 : 7	—

## Nitrobenzol (210,75).

Pinakon . . . . .	174,35	zeotropisch	—	—
n-Oktylalkohol . . . . .	195,15	„	95 : 1,0	V, 173
Äthylenglykol . . . . .	197,4	185,9 41	$\xi = 120,2$	I, 14
Linalool . . . . .	198,6	fast azeotr.	95 : 0,8	A, 507; — <sup>1a)</sup>
Benzylalkohol . . . . .	205,2	204,0 42	4; 50 : 4,6	A, 508; — <sup>1)</sup>
Borneol . . . . .	213,4	207,75 58,2	$\xi_c = 82$	A, 509; —
Menthol <sup>2)</sup> . . . . .	216,4	208,35 32,7	14~; 11 : 7	A, 510; III, 14
$\alpha$ -Terpineol . . . . .	218,0	209,5 72	5; 87 : 3,8	III, 40
Benzylcarbinol . . . . .	219,4	210,6 92	1,5; 75 : 3,2	III, 54
Citronellol . . . . .	224,5	azeotropisch ?	—	—
Geraniol . . . . .	229,7	zeotropisch	95 : 0,9	V, 174; —
n-Decylalkohol . . . . .	232,8	„	95 : 0,8	V, 175; —
n-Phenylpropanol . . . . .	235,6	„	95 : 1,0	—
Glycerin . . . . .	290,0	„	80 : 0,8	IV, 102

## o-Nitrotoluol (221,85).

n-Oktylalkohol . . . . .	195,15	zeotropisch	5 : 1,0	X, 155
Äthylenglykol . . . . .	197,4	188,55 51,5	$\xi = 142,0$	XIII, 150 <sup>a)</sup>
Linalool . . . . .	198,6	198,4 3~	0,8	X, 27
Benzylalkohol . . . . .	205,2	204,75 9	2,0	X, 23
Borneol . . . . .	213,4	212,9 25	—	X, 73; —
Menthol . . . . .	216,4	214,75 34	$\xi_c = 26$	XII, 94 <sup>a</sup>
$\alpha$ -Terpineol . . . . .	218,0	216,6~ 35	4,9; 20 : 4,0	X, 24; —
Benzylcarbinol . . . . .	219,4	217,6 43	4,5	X, 25
Citronellol . . . . .	224,5	220,0~ 62	5,0; 72 : 4,6	X, 29; —
Geraniol . . . . .	229,7	220,8 83~	3,8; 92 : 2,5	X, 30
n-Decylalkohol . . . . .	232,8	221,0~ 85~	3~	X, 31
n-Phenylpropanol . . . . .	235,6	221,5 92	2,4; 88 : 3	—
Glycerin . . . . .	290,0	220,8 92	$\xi = 193$	X, 8

## m-Nitrotoluol (230,8).

Äthylenglykol . . . . .	197,4	192,5 43~	—	—
Benzylalkohol . . . . .	205,2	zeotropisch	5 : 1,2	—
Borneol . . . . .	213,4	„	—	—
Menthol . . . . .	216,4	216,0 —	—	—
$\alpha$ -Terpineol . . . . .	218,0	217,8~ 7	—	—
Geraniol . . . . .	229,7	227,5 49	5,2; 70 : 4,5	A, 512; —
n-Decylalkohol . . . . .	232,8	228,5~ 60	4,5	—
n-Phenylpropanol . . . . .	235,6	229,5 68	—	—
Glycerin . . . . .	290,0	228,8 87	—	—

<sup>1)</sup> Bei 0° C ist die Dichte des Azeotrops 1,1160 (vgl. A, 508).

<sup>1a)</sup>  $\xi_c$  = Temperatur des Beginns der Kristallisation.

<sup>2)</sup> Für dieses Azeotrop,  $\xi_c = 20^\circ$  (bei dieser Temperatur beginnt das Menthol auszukristallisieren).

<sup>3)</sup> Bei 18° C stellt die dichtere Phase etwa 48% des Totalvolumens dar.

p-Nitrotoluol (238,95).					
Äthylenglykol . . . . .	197,4	192,4	36,5	$\xi = 141,5$	XIV, 21
Benzylalkohol . . . . .	205,2	zeotropisch		—	X, 187
Menthol . . . . .	216,4	fast azeotr.		—	—
$\alpha$ -Terpineol . . . . .	218,0	„ „		—	—
Benzylcarbinol . . . . .	219,4	azeotropisch?		—	—
Geraniol . . . . .	229,7	228,8	25	—	X, 99
n-Decylalkohol . . . . .	232,8	231,5 ~	32	—	X, 104; —
n-Phenylpropanol . . . . .	235,6	234,0	40	—	X, 105; —
Glycerin . . . . .	290,0	235,7	83	$\xi = 220$	X, 9

Aus diesen Tabellen läßt sich bezüglich des Azeotropismus der Systeme (Alkohole, Nitroderivate)<sup>1)</sup> folgendes ansehen.

Für das mit einem Alkohol gemischte Nitromethan findet man ganz genau<sup>2)</sup>:

$$\delta = 8,9 - 33 \cdot \Delta_1 + 67 \cdot \Delta_1^3 \quad (39, 228, 47),$$

wo der Parabelbogen demjenigen der Systeme (Alkohole, Halogenkohlenwasserstoff) ungefähr parallel verläuft, wie sich aus dem Vergleich mit den am Anfange dieser Arbeit zitierten Formeln ergibt.

Mit den einwertigen Alkoholen gibt das Nitrobenzol  $\delta_0 = 5,2$  und  $\Delta_0 = 11 \sim (R = 270 \sim)$ ; die Nitrotoluole  $\delta_0 = 2,6$  und  $\Delta_0 = 15 \sim (R = 173 \sim)$ . In beiden Fällen  $C_0 = 48$ .

Mit den mehrwertigen Alkoholen  $\delta =$  etwa 16 und  $\Delta_0 =$  etwa 78 ( $R =$  etwa 206).

#### Alkohole und Äther oder Oxyde.

Methanol (64,7).					
Äthyläther . . . . .	34,6	fast azeotr.		52 : 1,2	<sup>3)</sup>
Methylpropyläther . . .	38,95	38,85	10 ~	10 : 0,6	—
Methylal . . . . .	42,3	41,85	8,2	2,3; 10 : 2,7	A, 778; — <sup>4)</sup>
Äthylpropyläther . . .	63,6	55,8	28	20 : 1,2	V, 82; —
Dimethylacetal . . . . .	64,3	57,5	24,2	—	J. BÉDUWÉ <sup>5)</sup>
n-Propyläther . . . . .	90,4	63,8	72	1,5	—
Acetal . . . . .	103,55	zeotropisch		95 : 1,3	—

<sup>1)</sup> Im Falle von Phenolen (anstatt der Alkohole), ist der Azeotropismus selten. Als einzigen Fall kennt man das Azeotrop (Brenzcatechin, p-Nitrotoluol), wo  $\delta = 0,2$ .

<sup>2)</sup> Man beachtet, daß kein  $\Delta_1^2$  vorkommt. — Das Dimethyläthylcarbinol wäre als abweichend zu betrachten, da das beobachtete  $\delta$  ein halb Grad tiefer liegt als das berechnete.

<sup>3)</sup> J. K. HAYWOOD [Journ. Amer. Chem. Soc. **21** (1899), 996, 999] bestimmt die Isobare für 760 mm und findet sie negativ. Vgl. J. H. PETTIT, Journ. phys. Chemistry **3** (1899), 349. — Unabhängig davon beobachtet Zeotropismus, G. RYLAND, Amer. Chem. Journ. **22** (1899), 384.

<sup>4)</sup> Dieses Azeotrop wurde zuerst, und zwar im Jahre 1918 durch den Verfasser dieser Arbeit beobachtet. Es wurde 1924 abermals untersucht von M. GHYSELS [Contribution à l'étude des formals des alcools primaires, Bull. Soc. chim. Belg. **33** (1924), 77], welcher kaum verschiedene azeotropische Konstanten erhielt.

<sup>5)</sup> JEANNE BÉDUWÉ, Contribution à l'étude des acétals acycliques et de leurs propriétés azeotropiques, Bull. Soc. chim. Belg. **34** (1925), 54.



## Äthanol (78,32).

Äthyläther . . . . .	34,6	zeotropisch	45:3,6;53:2,6	A, 782 <sup>1)</sup>
Methylpropyläther . . .	38,95	„	10: 1,3	—
Methylal . . . . .	42,3	„	10: 1,9	A, 783; —
Äthylpropyläther . . .	63,6	60,0 15	2,0	V, 83; —
Dimethylacetal . . . .	64,3	61,6 12	—	—
Äthyl-n-butenyläther . .	76,65	68,9 —	—	M. LÉPINGLE <sup>2)</sup>
Formaldehyd-diäthyl- acetal . . . . .	87,5	74,2 40,7	—	M. GHYSELS <sup>3)</sup>
n-Propyläther . . . . .	90,4	74,5 44	50: 2,8	—
Äthylisobutenyläther <i>cis</i> . . . . .	100,3	76,3 —	—	M. LÉPINGLE <sup>4)</sup>
Äthylisobutenyläther <i>trans</i> . . . . .	100,45	77,5 —	—	M. LÉPINGLE <sup>5)</sup>
Acetal . . . . .	103,55	77,95 76	2: 50: 3,1	II, 56
Isobutyläther . . . . .	122,1	zeotropisch	95: 1,0	—

## Isopropanol (82,35).

Methylal . . . . .	42,3	zeotropisch	5: 2,0	—
Äthylpropyläther . . .	63,6	62,0 ~ 10 ~	—	—
n-Propyläther . . . . .	90,4	77,9 45	52: 3,5	V, 84; —
Isobutyläther . . . . .	122,1	zeotropisch	90: 1,8	—

## Tert. Butylalkohol (82,6).

n-Propyläther . . . . .	90,4	79,0	52	—	—
-------------------------	------	------	----	---	---

## Allylalkohol (96,95).

n-Propyläther . . . . .	90,4	85,6	—	—	—
-------------------------	------	------	---	---	---

<sup>1)</sup> Über dieses System liegen bereits Angaben vor von G. MAGNUS, Ann. Phys. u. Chem. (2) **38** (1836), 491; J. DALTON [apud: J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie **1**, 5. Ausg., Dresden 1843]. — A. WÜLLNER [Ann. Phys. u. Chem. (2) **129** (1866), 355; Sitzungsber. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, 1866, S. 66] zieht die Isotherme für 25° C. Dieselbe ist positiv. Vgl. G. TH. GERLACH, Z. anal. Chem. **24** (1885), 530; Chem. Industrie **13** (1885), 240. — Die Isobare für 760 mm ist von J. K. HAYWOOD, Journ. phys. Chem. **3** (1899), 317 bestimmt. Vgl. R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **40** (1895), 406; W. RAMSAY u. S. YOUNG, Chem. Soc. Trans. (London) **51** (1887), 755; J. H. PETTIT, l. c.; J. ZAWIDSKI, Z. phys. Chem. **35** (1900), 129. — Nach C. MARILLER, Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **28** (1911), 537, hätte man Azeotropismus. — Über die Mischungseffekte siehe A. BUSSY u. H. BUIGNET, Compt. rend. **59** (1864), 683; Ann. chim. phys. (4) **4** (1865), 9—16, 19; F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18** (1884), 505; V. F. TIMOFEEV, Iswiestja d. Kiew. polyt. Inst. (Russisch) **1** (1905), S. 1—340, letztes Kap.

<sup>2)</sup> M. LÉPINGLE, Contribution à l'étude des bromobutènes isomères. II. Bull. Soc. chim. France (4) **39** (1926), 867. — Nach diesem Autor kommt dem Azeotrop bei 15° C eine Dichte zu von 0,7837 und bei 14,4°,  $n_D = 1,3862$ .

<sup>3)</sup> M. GHYSELS, l. c., S. 77. — H. WUYTS, Bull. Soc. chim. Belg. **33** (1924), 186, gibt 42 (anstatt 40,7) an für die Konzentration.

<sup>4)</sup> l. c. — Dieser Autor findet für die Dichte bei 15° C, 0,8213 und für den Brechungsindex  $n_D = 1,3865$  bei 17,4° C.

<sup>5)</sup> l. c. Bei 15° C die Dichte ist 0,7973 und der Brechungsindex  $n_D = 1,3756$  bei 17,3°.

n-Propylalkohol (97,2).					
Äthyläther . . . . .	34,6	zeotropisch	50 : 3,0	—	—
n-Propyläther . . . . .	90,4	85,7   30	2,5	— <sup>1)</sup>	—
Isobutyläther . . . . .	122,1	96,8   —	90 : 2,1	—	—
Paraldehyd . . . . .	123,9	zeotropisch	95 : 2,3	—	—
Formaldehyddipropyl- acetal . . . . .	137,2	zeotr., GHYSELS, a. a. O. (1924, S. 77)			
Sek. Butylalkohol (99,5).					
n-Propyläther . . . . .	90,4	87,0   22~	15 : 2,1	—	—
Dimethyläthylcarbinol (102,25).					
n-Propyläther . . . . .	90,4	88,8   20	1,5	XII, 68; —	—
Isobutyläther . . . . .	122,1	azeotropisch?	—	—	—
Isobutanol (107,95).					
n-Propyläther . . . . .	90,4	89,5   12	20 : 2,2	V, 87; —	—
Acetal . . . . .	103,55	98,2   20	2,3	A, 791; V, 88	—
Isobutyläther . . . . .	122,1	106,2   65~	80 : 1,5	A, 792; —	—
Formaldehyd-diisobu- tylacetal . . . . .	163,8	zeotropisch; GHYSELS (a. a. O., 1924 <sup>2)</sup> )			
Diäthylcarbinol (115,4).					
n-Propyläther . . . . .	90,4	zeotropisch	5 : 1,2	—	—
Isobutyläther . . . . .	122,1	112   —	—	—	—
n-Butylalkohol (117,75).					
n-Propyläther . . . . .	90,4	zeotropisch	5 : 1,2	—	—
Acetal . . . . .	103,55	101   13	1,7	V, 88	—
Isobutyläther . . . . .	122,1	112,8   45	—	—	—
Paraldehyd . . . . .	123,9	116~   —	80 : 4,7	—	—
n-Butyläther . . . . .	142,1	azeotropisch?	95 : 1,4	— <sup>3)</sup>	—
Anisol . . . . .	153,85	zeotropisch	95 : 1,8	—	—
Formaldehyd-di-n-bu- tylacetal . . . . .	181,8	zeotr.; GHYSELS (a. a. O., S. 77, 1924) <sup>4)</sup>			
Methylpropylcarbinol (119,3).					
Isobutyläther . . . . .	122,1	115,0   48	—	—	—
Isobutylcarbinol (132,0).					
Isobutyläther . . . . .	122,1	120,0   25~	30 : 4,5	—	—
Paraldehyd . . . . .	123,9	123,1   22~	22 : 5,1	I, 55; —	—
n-Butyläther . . . . .	142,1	129,8   —	90 : 1,7	—	—
Anisol . . . . .	153,85	zeotropisch	95 : 0,5	IX, 172	—
Isoamyläther . . . . .	173,4	„	95 : 1,0	VIII, 135 <sup>5)</sup>	—

<sup>1)</sup> J. POPELIER, Contribution à la préparation des éther-oxydes d'alcools primaires, Bull. Soc. chim. Belg. **32** (1923), 193, findet bzw. 90,7, 85,8, 32,2 ungefähr (ohne den Mischungseffekt anzugeben).

<sup>2)</sup> Dieses a priori einleuchtende Resultat ist nur der Vollständigkeit halber angegeben.

<sup>3)</sup> Nach J. POPELIER (l. c., 1923, S. 193) findet Azeotropismus bei der Temperatur 117,25° statt, wenn der Siedepunkt des Butylalkohols 117,25° ist. Die Konzentration wäre etwa 88.

<sup>4)</sup> Vgl. vorletzte Anmerkung.

<sup>5)</sup> Nach J. POPELIER (l. c., 1923, S. 182) wäre „ein an Äther sehr armes Azeotrop möglich“. In Wirklichkeit jedoch ist das Gegenteil ganz sicher.



## n-Pentanol (137,8).

Isobutyläther . . . . .	122,1	121,2	10~	5 : 2	—
Paraldehyd . . . . .	123,9	zeotrop	sch	5 : 2,2	—
n-Butyläther . . . . .	142,1	134,0	52~	—	—
Formaldehyd-di-n-acetal-amyli . . . . .	221,6	zeotrop.;	GHYSELS (a. a. O., 1924, S. 77)		

## n-Hexanol (157,85).

Anisol . . . . .	153,85	151,0	36,5	34 : 4,8	XII, 69
Phenetol . . . . .	170,45	157,55	81	77 : 2,2	XII, 75 <sup>1)</sup> ; —
Isoamyläther . . . . .	173,4	fast azeotr.	—	95 : 0,6	—
Cineol . . . . .	176,35	zeotropisch	—	90 : 0,7	—

## Cyclohexanol (160,65).

n-Butyläther . . . . .	142,1	fast azeotr.	—	—	—
Anisol . . . . .	153,85	152,45	30	4,4; 34 : 4,8	A, 794; III, 63
Phenetol . . . . .	170,45	159,2	72~	2,3; 76 : 2,0	III, 62
Isoamyläther . . . . .	173,4	159,5	78	1,8	VIII, 14; —
Cineol . . . . .	176,35	160,5	92	0,7	VIII, 15; —
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	azeotropisch?	—	95 : 0,5	—

## o-Methyleyclohexanol (168,5).

Anisol . . . . .	153,85	fast azeotr.	—	5 : 1,7	—
Phenetol . . . . .	170,45	165,7	50	2,7	—
Isoamyläther . . . . .	173,4	166,2	60	—	—
Cineol . . . . .	176,35	167,2	70	2,0	—
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	167,5	71	—	—

## Furfuralkohol (169,35).

Anisol . . . . .	153,85	153,3	10~	10 : 1,8	—
Phenetol . . . . .	170,45	165,0	46	25 : 2,0	—
Isoamyläther . . . . .	173,4	165,7	50	—	—

m-Methyleyclohexanol (171,2)<sup>1)</sup>.

Phenetol . . . . .	{	170,45	167,2—168,2, bei 770 mm.	A. LACOURT <sup>2)</sup>
	{	—	— 46,5 —	

## Pinakon (174,35).

Anisol . . . . .	153,85	153,5	—	—	—
Phenetol . . . . .	170,45	165,2	33	—	II, 11
Isoamyläther . . . . .	173,4	167,2	40~	—	—
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	168,7	44	—	—

## n-Heptanol (176,15).

Anisol . . . . .	153,85	zeotropisch	—	5 : 1,7	—
Phenetol . . . . .	170,45	169,0	28	10 : 1,3	—
Cineol (Eucalyptol) . . . . .	176,35	173,5	45	20 : 1,5	—

<sup>1)</sup> Das m-Methyleyclohexanol hat cis- und trans-Formen. Hier kommt die flüchtigere Form in Frage.

<sup>2)</sup> A. LACOURT, Sur la déshydratation des cyclohexanols en éthers-oxydes, Bull. Soc. chim. Belg. **36** (1927), 355. — Für den Siedepunkt des flüchtigeren (cis oder trans?) m-Methyleyclohexanols gibt diese Autorin an 171,0—171,4° (bei 760 mm); derjenige der anderen Form wäre 173,6—174,6°. Die Konzentration (46,5 für 760 mm) erniedrigt sich rasch mit dem Druck. Uns erscheint die Zahl 46,5 a priori unmöglich.

## Sek. Oktylalkohol (180,4).

Phenetol . . . . .	170,45	zeotropisch	8,7: 1,0	VIII, 134
Isoamyläther . . . . .	173,4	„	5: 0,8	—
Cineol . . . . .	176,35	175,85   26,5	0,6; 30: 0,7	II, 19
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	176,3   21	5: 0,6	—
Benzyläthyläther . . . . .	185,0	180,0   —	—	—
n-Propylphenyläther . . . . .	190,2	zeotropisch	—	—

## n-Oktylalkohol (195,15).

Cineol . . . . .	176,35	zeotropisch	5: 0,6	—
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	„	5: 0,5	—
Benzyläthyläther . . . . .	185,0	„	—	—
n-Propylphenyläther . . . . .	190,2	190,0   —	10: 1,0	XII, 117
Isobornylmethyläther . . . . .	192,2	191,5   25~	—	—

Äthylenglykol (197,4)<sup>1)</sup>.

Isobutyläther . . . . .	122,1	121,9	7	—	—
n-Butyläther . . . . .	142,1	140,0	10	—	—
Anisol . . . . .	153,85	150,45	10,5	$\xi = 134,5$	IV, 13
Phenetol . . . . .	170,45	*161,45	19	†10~	IV, 61; —
Isoamyläther . . . . .	173,4	*161,4	22	†11~	XIII, 174
Cineol . . . . .	176,35	*164,75	15~	†14~	I, 16; —
p-Kresolmethyläther . . . . .	177,05	166,6	22,8	†17; $\xi = 160~$	XIII, 151; —
Benzyläthyläther . . . . .	185,0	*169,0	22	—	—
n-Propylphenyläther . . . . .	190,2	*171,0	26	†23~	XII, 162; —
Isobornylmethyläther . . . . .	192,4	*171,6	25	†26~	—
Veratrol . . . . .	206,5	*178,0	34	†33~	VIII, 116; —
Resorcindimethyläther . . . . .	214,7	*182,0	38	†40~	—
Estragol . . . . .	215,6	*182,3	40	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther . . . . .	216,2	*183,0	40	—	XII, 163; —
Resorcindiäthyläther . . . . .	235,4	*190,0	53	—	XII, 164; —
Safrol . . . . .	235,9	190,05	55	$\xi = 187,5$	VIII, 37 <sup>2)</sup>
$\beta$ -Isosafrol . . . . .	252,0	192,8	64	$\xi = 172~$	VIII, 38; —
Eugenolmethyläther . . . . .	255,0	195,1	68,5	$\xi = 144$	VIII, 39
Phenyläther . . . . .	259,3	*193,05	60	†62~ <sup>3)</sup>	XIV, 82
Isoeugenolmethyläther . . . . .	270,5	*196,5	80	†78~ <sup>4)</sup>	—

## Linalool (198,6).

n-Propylphenyläther . . . . .	190,2	zeotropisch	5: 0,9	—
Isobornylmethyläther . . . . .	192,2	„	—	—

## Benzylalkohol (205,2).

Isobornylmethyläther . . . . .	192,2	azeotropisch?	5: 0,8	—
Isobornyläthyläther . . . . .	203,5	200~ < 40	40: 2	A, 802
Veratrol . . . . .	206,5	202,5   50	—	—
Resorcindimethyläther . . . . .	214,7	azeotropisch?	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther . . . . .	216,2	fast azeotr.	90: 1,4	—

<sup>1)</sup> Ein \* in der dritten Spalte bedeutet Eutexie (heterogenes Sieden). — In der vorletzten Spalte gibt die mit † bezeichnete Zahl in Prozenten des Totalvolums, und zwar bei 18° C, das Volumen an, das der dichteren (an Glykol reicheren) Phase zukommt.

<sup>2)</sup> Bei 20° C bildet die dichtere (an Glykol reichere) Phase etwa 53% des Totalvolumens.

<sup>3)</sup> Bei 60° ~.

<sup>4)</sup> Bei 50° ~.



Borneol (213,4).						
Veratrol . . . . .	206,5	zeotropisch	—	—	—	—
Resorcindimethyläther	214,7	213,0 ~	—	—	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	zeotropisch	—	—	—	—
Menthol (216,4).						
Resorcindimethyläther	214,7	214,2	—	—	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	215,3	50	—	—	—
$\alpha$ -Terpineol (218,0).						
Resorcindimethyläther	214,7	fast azeotr.	—	—	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	azeotropisch?	10 : 0,2	—	—	—
Benzylcarbinol (219,4).						
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	215,5	—	10 : 1,2	—	—
Citronellol (224,4).						
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	zeotropisch	5 : 0,7	—	—	—
Safrol . . . . .	235,9	„	95 : 0,4	—	—	—
Geraniol (229,7).						
Resorcindiäthyläther .	235,4	zeotropisch	—	—	—	—
Safrol . . . . .	235,9	„	50 : 2,8	A, 805; —	—	—
n-Decylalkohol (232,8).						
Resorcindiäthyläther .	235,4	232,2	—	—	—	—
Safrol . . . . .	235,9	azeotropisch?	40 : 2	—	—	—
n-Phenylpropanol (235,6).						
Safrol . . . . .	235,9	233,8	47	1,5	—	—
Glycerin (290,0).						
Resorcindiäthyläther .	214,7	*212,5	7	—	—	—
Estragol . . . . .	215,6	*213,5	7,5	—	—	—
$\alpha$ -Terpineolmethyläther	216,2	*214,0	8	—	—	—
Resorcindiäthyläther .	235,4	*231,0	13	—	—	—
Safrol . . . . .	235,9	*231,3	14,5	—	IV, 65	—
$\beta$ -Isosafrol . . . . .	252,0	*243,8	16 ~	—	XII, 167 a	—
Eugenolmethyläther .	255,0	*248,3	18	—	XII, 167 b	—
Phenyläther . . . . .	259,3	*247,9	22	—	IV, 66	—
Isoeugenolmethyläther	270,0	*258,4	25	1)	VIII, 119	—

Aus diesen Tabellen läßt sich bezüglich des azeotropischen Verhaltens der Alkohole mit Äthern<sup>2)</sup> ansehen, daß für Äthanol die azeotropische Temperaturerniedrigung durch die Formel

$$\delta = 7,2 - 38,3 \cdot A_1 + 43 \cdot A_1^2 \quad (27, 267, 25 \sim)$$

mit genügender Genauigkeit ausgedrückt wird, daß für Methanol

<sup>1)</sup> Die dichtere (an Glycerin reichere Phase) bildet bei gewöhnlicher Temperatur etwa  $\frac{1}{9}$  des Totalvolumens.

<sup>2)</sup> Die Phenole geben mit den Äthern vereinzelte Azeotropen. Dieselben sind positiv, wie z. B. bei (Brenzcatechin, Safrol), wo  $\delta = 2,35$ ; oder negativ wie z. B. bei (Phenol, Cineol), wo  $\delta = -0,65 \sim$ .

$\delta$  etwas größer und für die Propanole etwas kleiner ist. Für Hexanole und Heptanole mag folgende Formel gelten:

$$\delta = 4,1 - 40 \cdot \Delta_1 + 85 \cdot \Delta_1^2 \quad (15, 273, 45).$$

Diese Kurven sind den Parabeln für Halogenkohlenwasserstoff (vgl. Einleitung) ungefähr parallel.

Für Butanole und Pentanole liegen noch keine genügenden Daten vor. Einstweilen mögen für  $\delta$  Mittelwerte aus den beiden vorstehenden Formeln berechnet werden.

Im Falle des Äthylenglykols findet man:

$$\delta_B = 24,2 - 70 \cdot \Delta_1 + 51 \cdot \Delta_1^2 \quad (68,5, 353, 30),$$

$$\delta_{H.as.} = 24,2 - 58,5 \cdot \Delta_1 + 40 \cdot \Delta_1^2 \quad (\text{wenigstens bis } \Delta_1 = 0,7).$$

Es sei noch bemerkt, daß für Wasser mit Äthern oder Acetalen  $\Delta_0$  etwa 70 ist und daß

$$\delta_{H.as.} = 19 - 41,9 \cdot \Delta_1 + 33,1 \cdot \Delta_1^2 - 9 \cdot \Delta_1^3 \quad \text{bis } \Delta_1 = 1,5$$

mit  $C_0 = 13$ .

#### Alkohole und Wasser<sup>1)</sup>.

Methanol. . . . .	64,7	positiv zeotr.*	— 7,85 <sup>2)</sup>	* A. DUPRÉ (1872). Die Isobare wurde durch S. YOUNG (1903), A. G. DOROSCHEWSKY (1910) und M. S. WREWSKY (1913) bestimmt
-------------------	------	-----------------	----------------------	--

<sup>1)</sup> Die Systeme, welche Methanol, Äthanol oder n-Propanol enthalten, sind von zahlreichen Autoren experimentell untersucht worden. Es liegen Angaben vor über die Total- und Teildruckkurven bei verschiedenen Temperaturen, über die Isobaren bei verschiedenen Drucken, über die Richtigkeit der DUHEM-MARGULES'schen Gleichung, über den Sinn und die Größe der azeotropischen Konzentrationsänderung in ihrer Abhängigkeit vom Druck (M. S. WREWSKY), über die Kurven der Dichte, der Viskosität, der Mischungswärme, der spezifischen Wärme, der Verdampfungswärme, der Refraktionsindizes, der Volumenänderungen usw. Alle Punkte können hier natürlich nicht besprochen werden. Die Hauptresultate nebst genauen und bis 1917 vervollständigten Literaturangaben finden sich in unserem Buche über Azeotropismus (Brüssel 1918), S. 92—95. Wir zitieren hier nur die wichtigsten Autoren und geben nur die Jahreszahl an, mit Ausnahme für die seit 1917 gewonnenen und sich speziell auf Azeotropismus beziehenden Daten. — Als Konzentration ist jene des Wassers gemeint.

<sup>2)</sup> Mischung in molekularem Verhältnis. — Maximale Temperatursteigerung: 8,5 C.



Äthanol <sup>1)</sup> . . . . .	78,32	78,15	4,42	— 2,95 <sup>2)</sup>	— 6,5 <sup>3)</sup>
Isopropylalkohol . . . . .	82,35	80,30	12,0	—	<sup>4)</sup>
Tert. Butylalkohol . . . . .	82,6	79,9	11,75	<sup>5)</sup>	<sup>6)</sup> —
Allylalkohol . . . . .	96,95	88,05	27,5	1,1 <sup>7)</sup>	A, 527; — <sup>8)</sup>
n-Propylalkohol . . . . .	97,2	87,75	28,2	1,2 <sup>9)</sup>	<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Azeotropismus wurde beobachtet und untersucht von M. BERTHELOT (1863), D. I. MENDELEJEV (1870), A. DUPRÉ (1872), F. CINTOLESI (1873), W. DITTMAR (1876), P. E. DUCLAUX (1878), J. A. LE BEL (1879), O. HECHT (1880), D. P. KONOVALOV (1881), E. SOREL (1893), A. S. SOLOMONOV (1903), A. HIRSCH (1910), H. W. FOOTE u. S. R. SCHOLES (1911), R. P. WORLEY (1914). — Die Isobare, wenigstens bei 760 mm, wurde bestimmt durch: ALLUARD (1864), C. E. LINEBARGER (1894), A. G. DOROSCHEWSKY (1910), P. N. EVANS (1916). — Die numerischen Daten der Spalten 2, 3, 4 stimmen mit denen von C. E. LINEBARGER (1894), W. A. NOYES (1901), S. YOUNG (1902), A. G. DOROSCHEWSKY (1910), J. WADE (1911), R. W. MERRIMAN (1913) ungefähr überein. — S. YOUNG findet für die Molekularkonzentration 10,57 (also 4,43 für die Gewichtskonzentration) und 0,81941 für die Dichte des Azeotrops bei 0° C. — MERRIMAN (1913) findet, daß die Konzentration mit dem Druck abnimmt.

<sup>2)</sup> Molekulare Mischung (S. YOUNG, 1902). Die Konzentration ist 2,56%. Vgl. A. BUSSY (1864).

<sup>3)</sup> Maximale Erhöhung.

<sup>4)</sup> Diese Daten weichen nur wenig von denen S. YOUNG's ab (1902). Dieser Autor gibt 12,1 an als Gewichtskonzentration (d. h. 31,46 Molekular) und 0,83361 als Dichte des Azeotrops bei 0° C. — A. G. DOROSCHEWSKY (1910) ermittelt mit ziemlicher Genauigkeit die Isobare bei 760 mm sowie auch bei anderen Drucken.

<sup>5)</sup> Die Mischung von 40 Molekularprozent Wasser bedingt einen Temperaturfall von 1,05°; das Maximum befindet sich bei 4°. Bei molekularer Mischung zieht sich das Volumen um 1,6% zusammen. Die Dichte des Azeotrops bei Null Grad ist 0,83043 (S. YOUNG). — A. DOROSCHEWSKY (1910) bestimmt die Isobare für 760 mm und auch bei anderen Drucken.

<sup>6)</sup> A. M. BUTLEROFF, der den Azeotropismus bei diesem System entdeckte (1872), gibt die Zahlen nur mit sehr roher Annäherung; wir reproduzieren dieselben nicht. Obige Angaben unterscheiden sich kaum von den YOUNG'schen (1902).

<sup>7)</sup> Die maximale Mischungskontraktion ist 2,54% und findet bei 39% Alkohol statt (TH. A. WALLACE, 1912).

<sup>8)</sup> Diese Angaben unterscheiden sich nur wenig von denen, die von uns 1909 ermittelt wurden (L'Azéotropisme, Syst. 527), wie auch von denen von TH. A. WALLACE (1912). Die Dichte des Azeotrops bei 0° C ist 0,901.

<sup>9)</sup> Für 40% Wasser ist die Temperaturerniedrigung 1,15° C; die maximale Temperaturerhöhung 4,4°. Eine 1,9%ige Mischungskontraktion findet für die azeotropische Konzentration statt. Bei molekularer Mischung ist die Kontraktion 1,42% (S. YOUNG, 1902). Die Dichte des Azeotrops ist 0,88003 bei 0° C.

<sup>10)</sup> Dieses Azeotrop wurde von G. CHANCEL (1869) und von P. E. DUCLAUX (1878) als Hydrat betrachtet. J. I. PIERRE (1872), D. P. KONOVALOV (1881, 1907), O. GERBER (1892), G. RYLAND (1899), C. MARILLER (1910) studierten

Sek. Butylalkohol . . .	99,52	87,8	29,9	—	A, 529; — <sup>1)</sup>
Dimethyläthylcarbinol	102,25	*87,35	27,5	31,5 : — 2,2	A, 530; — <sup>2)</sup>
Isobutylalkohol . . .	107,95	*89,9	33,2	<sup>3)</sup>	<sup>4)</sup>
Methylisopropylcarbinol	112,9	*91,0	33,0	—	—
Diäthylcarbinol . . .	115,4	*91,7	36,0	—	—
n-Butylalkohol . . .	117,75	*92,4	38,0	<sup>5)</sup>	A, 552; IX, 86
Methylpropylcarbinol .	119,3	*92,5	38,5	—	—
Isobutylcarbinol . . .	132,0	*95,1	49,5	<sup>6)</sup>	A, 533; —
n-Amylalkohol . . .	137,7	*95,4	53,3	—	M. GHYSELS <sup>7)</sup>
„ . . .	138,0	*96,0	—	—	H. WUYTS <sup>8)</sup>
„ . . .	137,8	*95,95	54,0	—	—
n-Hexanol . . .	157,85	*97,8	75	—	—
Cyclohexanol . . .	160,65	*97,9	77	—	A, 534; —
o-Methylcyclohexanol .	168,5	*98,4	80	—	—
Furfuralkohol . . .	169,35	*98,5	80	—	—
Pinakon . . .	174,35		zeotropisch		III, 144
n-Heptylalkohol . . .	176,15	*98,7	83	—	—
Sek. Oktylalkohol . .	180,4	*98,8	—	—	— <sup>9)</sup>
n-Oktylalkohol . . .	195,15	*99,4	90	—	—
Äthylenglykol . . .	197,38		zeotropisch		A, 536

dieses Azeotrop. J. K. HAYWOOD bestimmt die Isobare bei 760 mm Druck. Die Angaben der Tabelle sind nur wenig verschieden von den von W. RAMSAY und S. YOUNG (1888), und von S. YOUNG (1902) bestimmten. Der letztere und M. WREWSKY (1910) beobachten die Erhöhung der Wasserkonzentration, wenn der Druck abnimmt (das Gegenteil findet für Methanol und Äthanol statt). — Vgl. L'Azéotropisme (Brüssel 1918).

<sup>1)</sup> Diese Angaben sind erheblich genauer als die in L'Azéotropisme (Syst. 529) erwähnten und unter ungünstigen Umständen ermittelten.

<sup>2)</sup> 7% des Totalvolumens kommen bei 18° C auf die dichtere (an Wasser reichere) Phase. Bei der Konzentration 31,5 tritt Heterogenität auf (Spalte 5).

<sup>3)</sup> Bei 40 Mol.-% Wasser ist die Temperaturerniedrigung 3,15° C. Die größte Erhöhung ist 1,0° (YOUNG, 1902).

<sup>4)</sup> Diese Angaben weichen nur wenig ab von den von S. YOUNG u. E. C. FORTEY (1902) bestimmten. Dieses Azeotrop wurde ferner von J. I. PIERRE (1871), P. E. DUCLAUX (1876), D. P. KONOVALOV (1881), G. RYLAND (1899), C. MARILLER (1911), E. BOSE (1909) untersucht.

<sup>5)</sup> H. WUYTS [Bull. Soc. chim. Belg. **33** (1924), 187] gibt bzw. die Zahlen 92,6 und 37,8 an.

<sup>6)</sup> Diese Angaben unterscheiden sich nur wenig von den S. YOUNG's (1902). Nach J. POPELIER [Bull. Soc. chim. Belg. **32** (1923), 193] ist der Siedepunkt des Azeotrops 94,6—94,8°, was uns zu niedrig erscheint. Dieses Azeotrop wurde von ALLUARD (1864), J. I. PIERRE (1871), D. HOWARD (1871), P. E. DUCLAUX (1878), D. P. KONOVALOV (1881), A. MARSHALL (1906), beobachtet. Vgl. L'Azéotropisme (Brüssel 1918).

<sup>7)</sup> M. GHYSELS, Bull. Soc. chim. Belg. **33** (1924), 77.

<sup>8)</sup> H. WUYTS, l. c., S. 191.

<sup>9)</sup> Vgl. P. E. DUCLAUX (1878), C. MARILLER (1911). Vgl. L'Azéotropisme (1918).



Linalool . . . . .	198,6	*99,7	—	—	A, 537
Benzylalkohol . . . . .	205,2	*99,85	91~	—	A, 538; IX,87;
Glycerin . . . . .	290,0		zeotropisch		— <sup>1)</sup>

Aus diesen Tabellen ergibt sich deutlich für die Systeme (Wasser, Alkohole)<sup>2)</sup>:

$$\delta_B = 12 - 80 \cdot \Delta_1 + 120 \cdot \Delta_1^2 \quad (23, 522, 30,0) \quad \text{Az.}$$

$$\delta_{H.as.} = 12 - 30,6 \cdot \Delta_1 + 29 \cdot \Delta_1^2 - 10 \cdot \Delta_1^3 \quad \text{für } \Delta_1 < 1,05 \quad \text{Eut.}$$

#### Zusammenfassung.

Es wurde eine Reihe von Untersuchungen über den Azeotropismus binärer Systeme, welche einen Alkohol enthalten, abgeschlossen.

Die azeotropische Temperaturerniedrigung und der Unterschied zwischen den Siedetemperaturen der Bestandteile X und Y werden durch  $\delta$  bzw.  $\Delta$  dargestellt. Es seien  $Y_1, Y_2, \dots$  Glieder derselben Verbindungsklasse und jeder dieser Körper mit X gemischt, verhalte sich azeotropisch. Dann beobachtet man, daß in cartesischen Koordinaten ( $\Delta, \delta$ ) die Punkte ( $\Delta_i, \delta_i$ ), welche die Azeotropen  $X Y_i$  darstellen, sich oftmals an eine parabolische Kurve anschließen, welche je nach der Annäherung als zweiten oder dritten Grades aufgefaßt werden kann. Diese parabolischen Kurven nennen wir einfacher die ( $\Delta, \delta$ )-Kurven oder sogar  $\delta$ -Kurven.

Zuerst werden Formeln für früher ermittelte  $\delta$ -Kurven wiedergegeben. Dieselben bilden das Ergebnis unserer experimentellen Untersuchungen über den Azeotropismus von Systemen, wo je ein Alkohol mit einem Kohlenwasserstoff, mit einem Halogenkohlenwasserstoff, einem Ester, einem Keton oder einem Phenol gemischt ist. Nur in dem letzteren dieser betrachteten Fälle erhält man mit dem Alkohol negativen Azeotropismus.

Der Hauptzweck der Arbeit ist jedoch, azeotropische Tabellen und für den vorliegenden Fall auch Formeln für die  $\delta$ -Kurven zu bringen, im Falle, wo sich ein Alkohol mit einem Amin, einem Nitroderivat, einem Äther (Oxyd) oder Wasser zu einem azeotropischen System vereinigt. Die Tabellen enthalten die Siedepunkte der beiden

<sup>1)</sup> Vgl. G. TH. GERLACH (1885), K. DRUCKER u. E. MOLES (1910); LEWIS, Ind. Eng. Chem. **14** (1922), 492; Journ. Soc. Chem. Ind. **41** (1922), 97—100; IYER u. USHER, Journ. chem. Soc. **127** (1925), 841.

<sup>2)</sup> Jedoch für Dimethyläthylcarbinol ist das berechnete  $\delta$  (Formel  $\delta_H$ ) um 1,5° zu klein. Eine quantitativ entsprechende Anomalie tritt auch für die Konzentration auf. Der Zweig der ( $\Delta$ -C)-Kurve ist gegen die  $\Delta$ -Achse konkav; zwei Inflexionspunkte: der eine ist in der Nähe von  $C_0$ , der andere hat die Abszisse 45.

Bestandteile, denjenigen der Azeotrope, sowie auch die Zusammensetzung letzterer; endlich die bei der Mischung der beiden Komponenten in einem oder zwei angegebenen Verhältnissen (meistens auch dem azeotropischen) beobachteten Wärmeeffekte.

In dem Falle der Amine (69 beobachtete Systeme), ist es nicht möglich, eine  $\delta$ -Kurve aufzustellen, da hier die chemischen Eigenschaften des Amins eine zu große Rolle spielen. Man muß sich hier auf ein Paar allgemeine Andeutungen beschränken.

Im Falle der Nitroderivate (70 beobachtete Systeme) stößt man auf ähnliches Verhalten, mit Ausnahme des Nitromethans (17 Systeme), welches mit den Alkoholen azeotropische Temperaturerniedrigungen liefert nach der Formel

$$\delta = 8,9 - 33 \cdot \Delta_1 + 67 \cdot \Delta_1^3,$$

wo  $\Delta_1 = \Delta : 100$ .

Im Falle der Äther oder Oxyde (144 Systeme) werden einige Formeln für die  $\delta$ -Kurven aufgestellt; so z. B. für das Äthanol (12 Systeme):

$$\delta = 7,2 - 38,3 \cdot \Delta_1 + 43 \cdot \Delta_1^2.$$

Für das Glykol (19 Systeme) spaltet sich die Kurve, wie auch früher schon beobachtet wurde; die beiden „Zweige“ werden hier durch die Formeln

$$\delta_B = 24,2 - 70 \cdot \Delta_1 + 51 \cdot \Delta_1^2,$$

$$\delta_H = 24,2 - 58,5 \cdot \Delta_1 + 40 \cdot \Delta_1^2, \quad \text{für } \Delta_1 < 0,7$$

dargestellt;  $\delta_H$  verläuft zur  $\Delta$ -Achse angenähert asymptotisch.

Für die Systeme Wasser-Alkohole (27 beobachtete Systeme) hat die  $\delta$ -Kurve ebenfalls zwei durch die Formeln

$$\delta_B = 12 - 80 \cdot \Delta_1 + 120 \cdot \Delta_1^2,$$

$$\delta_H = 12 - 30,6 \cdot \Delta_1 + 29 \cdot \Delta_1^2 - 10 \cdot \Delta_1^3, \quad \text{für } \Delta_1 < 1,05$$

dargestellte Äste. Auch hier ist die  $\delta_H$ -Kurve asymptotisch.

**Löwen**, *Laboratorium des Verfassers, November 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1929.



## Über die Dichte von Kristallen nach ihrem Erkalten unter erhöhtem Druck.

VON G. TAMMANN UND E. JENCKEL.

Mit einer Figur im Text.

Die Dichte der Gläser wächst mit ihrem Erstarrungsdruck<sup>1)</sup> und nach Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nimmt diese abnorme Dichte von einer gewissen Temperatur an ab, bis sich nach weiterer Temperaturerhöhung die natürliche Dichte wieder herstellt.<sup>2)</sup>

Bei Kristallen scheint die analoge Dichteänderung nicht zu existieren, denn bei der Bestimmung der Volumänderung,  $\Delta v$ , beim Schmelzen in Zustandspunkten der Schmelzkurve hätten sich kleinere  $\Delta v$ -Werte ergeben müssen, als wenn die Kristallisation zum Teil bei Drucken vor sich ging, die um 1000 und mehr kg/cm<sup>2</sup> den Gleichgewichtsdruck übertrafen. Ein solcher Einfluß wurde aber bei den früheren Bestimmungen der  $\Delta v$ -Werte nicht gefunden und auch BRIDGMAN erwähnt einen solchen Einfluß nicht.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß, auch wenn die Dichte beim Erstarren in Glasform mit dem Druck wächst, bei denselben Stoffen im kristallisierten Zustande die Dichte dieselbe bleibt, gleichgültig, ob die Kristallisation beim Druck von 1 kg/cm<sup>2</sup> vor sich ging, oder ob nach dem Erhitzen auf 10–30° unterhalb des Schmelzpunktes eine Drucksteigerung um 5700 kg/cm<sup>2</sup> vorgenommen wurde, darauf die Kristalle abgekühlt und entlastet wurden. Dieser Nachweis ist für Phenolphthalein und Salicin durchgeführt.

Nach älteren Angaben<sup>3)</sup> soll allerdings die Dichte von Feldspäten durch Erhitzen abnehmen. Es wäre also möglich, daß Feldspäte, die bei höherem Druck sich in Tiefengesteinen gebildet haben, beim Erhitzen wieder die Dichte unter dem Druck 1 kg/cm<sup>2</sup> annehmen. Wenn das der Fall wäre, so würde man hierdurch in den Besitz eines geologischen Manometers gelangen. Die im folgenden

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. W. JELLINGHAUS, Ann. d. Phys. [5] 2 (1929), 277.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. E. JENCKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 416.

<sup>3)</sup> FR. MOHR, Z. analyt. Chem. 7 (1868), 293; HAYES, Pogg. Ann. 113 (1861), 461.

zu beschreibenden Versuche bestätigen aber die älteren Angaben nicht. Diese sind darauf zurückzuführen, daß beim Erhitzen die Feldspäte mindestens zum Teil schmolzen und bei der Abkühlung nicht völlig kristallisierten, was eine erhebliche Abnahme der Dichte zur Folge haben muß.

Die Zunahme der Dichte mit wachsendem Erstarrungsdruck der Gläser ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in Gläsern nicht nur die Verteilung der Molekülschwerpunkte im Raum eine regellose ist, sondern auch die Orientierung der Moleküle zueinander, und daß ferner die Moleküle in Gläsern sich gegenseitig berühren. Wenn das der Fall ist, so wird die bei erhöhtem Druck im hochviskosen Zustande hergestellte dichtere Molekülpackung beim Erstarren erhalten bleiben und nach hinreichend tiefer Abkühlung auch bei der Druckentlastung.

Bei den Kristallen ist dagegen infolge der orientierten Molekülanordnung im Gitter die Packung eine bestimmte und daher ist es wahrscheinlich, daß die Dichte der Kristalle eine eindeutige Funktion der Temperatur ist, unabhängig von ihren Bildungsbedingungen.

#### Die Dichte leichtschmelzbarer Stoffe.

Die folgenden leichtschmelzbaren Stoffe wurden 10—30° unterhalb ihres Schmelzpunktes in einem Stahlzylinder mit beweglichem Stempel auf den Druck von 5700 kg/cm<sup>2</sup> gebracht und zwar in einer Weise, die früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Nachdem die kristallisierten Stoffe unter jenem Druck auf 20° abgekühlt waren, wurde ihre Dichte bei 20,0° durch Wägen im Pyknometer unter wasserfreiem Petroleum bestimmt und auf die Dichte des Wassers bei 4° bezogen.

	Phenol- phtalein	Salicin	Anthracen	Benzoe- säure	Benzoin	Hydro- chinon
Gepreßt	1,303	1,421	1,249	1,299	1,312	1,359
Ungepreßt	1,300	1,420	1,250	1,302	1,310	1,358
$\Delta d$	+0,23%	+0,07%	-0,08%	-0,23%	+0,15%	+0,07%

Die prozentischen Dichtedifferenzen  $\Delta d$  der gepreßten und der ungepreßten Kristalle bei 20,0° liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen und wechseln auch ihr Vorzeichen. Für glasiges Phenolphtalein wurde früher eine Dichtezunahme unter dem Druck von 5700 kg/cm<sup>2</sup> von 0,59% und für glasiges Salicin

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 2 von voriger Seite.



eine solche von 0,74% festgestellt. Beim kristallisierten Phenolphthalein liegt die gefundene Dichtezunahme dicht an der Fehlergrenze und beim kristallisierten Salicin innerhalb der Fehlergrenze.

### Die Dichte der Feldspäte.

Um Feldspäte bei 1000° unter dem Druck von 2860 kg/cm<sup>2</sup> zu bringen und unter diesem Druck erkalten zu lassen, wurde folgendermaßen verfahren (Fig. 1). Das Feldspatpulver (0,1 bis 0,3 mm Durchmesser der Körnchen) befand sich in der 2 mm weiten Bohrung eines 1,6 cm breiten und 1,0 cm hohen Wolframzylinders *a*. In die Bohrung paßten zwei kleine Wolframzylinder, auf die ein Druck mittels einer Presse ausgeübt werden konnte. Für die freundliche Überlassung des Wolframgeräts sind wir Herrn Prof. M. PIRANI zu Dank verpflichtet. Der Wolframzylinder befand sich in einem elektrisch heizbaren Porzellanrohr, der Druck der Presse wurde durch die Quarzstäbe *b* auf die kleinen Wolframzylinder übertragen. Zur Führung der Quarzstäbe wurden sie durch die Scheiben *c* aus Asbestschiefer gesteckt. Nachdem der Ofen, durch den dauernd Wasserstoff strömte, auf 1000° erhitzt war, wurde der Druck auf den kleinen Wolframzylindern auf 2860 kg/cm<sup>2</sup> erhöht. Darauf ließ man den Ofen erkalten, entlastete die kleinen Stempel, entfernte das Feldspatpulver und bestimmte durch Schwebenlassen seine Dichte. Ebenso wurde die Dichte von ungepreßtem Feldspatpulver, welches auf der Wolframform *a* miterhitzt worden war, bestimmt.

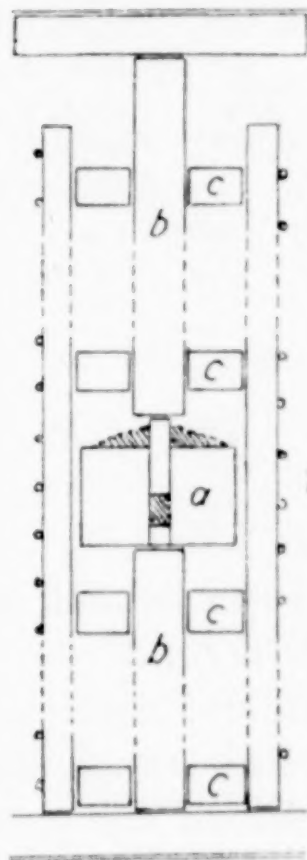


Fig. 1.

Nachdem die mit Wolframmetall in Berührung gewesenen Teilchen möglichst entfernt waren, wurden die übrigen in eine Schwebeflüssigkeit, eine Mischung aus Tetrabromacetylen und Toluol, gebracht und bei 20,0° die Dichte dieser Schwebeflüssigkeit bestimmt, bei der die Teilchen ziemlich gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt waren (mittlere Dichte), ferner die Dichten, bei denen in der oberen Hälfte der Flüssigkeit die Teilchen sich angehäuften hatten (maximale Dichte), und die, bei der die Teilchen sich in der unteren Hälfte anhäuften (minimale Dichte). Ebenso wurden die Dichten des auf dem Wolframzylinder mit erhitzten und des nicht erhitzten Feldspatpulvers bestimmt. Außerdem wurden noch die Dichten der

unter dem Druck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  bei  $1000^\circ$  geglühten und der ungeglühten Feldspäte im Pyknometer unter Wasser bei  $20,0^\circ$  gemessen.

Die Schmelzpunkte der untersuchten Feldspäte liegen zwischen  $1100$  und  $1200^\circ$ , so daß bei  $1000^\circ$  ein Schmelzen derselben nicht zu befürchten war.

Glüh- verlust		Gepreßt	Un- gepreßt	$\Delta d$	Ungeglüht	Geglüht	Ungeglüht
Oligoklas 0,18 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	max.	2,663	2,665	−0,07 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,665	2,643	2,645
	mittl.	2,661	2,661	0	2,659		
	min.	2,660	2,658	+0,07 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,653		
Albit 0,29 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	max.	2,651	2,636	+0,57 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,633	2,610	2,609
	mittl.	2,623	2,632	−0,34 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,624		
	min.	2,613	2,627	−0,52 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,615		
Orthoklas 0,12 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	max.	2,586	2,582	+0,15 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,580	2,571	2,571
	mittl.	—	—	—	2,573		
	min.	2,576	2,557	+0,74 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,568		
		Schwebenlassen				Pyknometer	

Die Dichten des gepreßten und ungepreßten Oligoklases sind fast gleich, beim Albit wachsen die Fehler der Dichtebestimmung bis auf  $0,5\%$  und beim Orthoklas sogar auf  $0,7\%$ . Der Grund hierfür ist, daß bei den Dichtebestimmungen die Lage feinerer Pulver in der Schwebeflüssigkeit durch Konvektionsströmungen stark beeinflußt wird. Dieselben Fehler traten auch bei der Ausführung der Dichtebestimmung der gepulverten, ungeglühten Feldspäte auf. Die Dichten der pyknometrisch bestimmten geglühten und ungeglühten Feldspäte sind voneinander um weniger als  $0,1\%$  verschieden.

Die alten Angaben über die Abnahme der Dichte von Feldspäten konnten nicht bestätigt werden. Die Feldspäte, an denen die älteren Bestimmungen ausgeführt wurden, sind partiell geschmolzen gewesen und glasig erstarrt, wodurch eine starke Dichteabnahme bedingt ist. Auch bei den Feldspäten, bei denen die Kristallisation und auch chemische Umsetzungen so langsam erfolgen, ist die Dichte eine eindeutige Funktion des Drucks und der Temperatur, sie unterscheiden sich also in dieser Beziehung von den leichtschmelzbaren Stoffen nicht.

**Göttingen**, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1929.



## Über ein natürliches periodisches System der nichtionogenen Verbindungen.

Von J. N. FRERS.

Während A. WERNER die Nebervalenzverbindungen in Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen einteilt, benutzt R. WEINLAND als Einteilungsprinzip die Koordinationszahl. Diese Systeme sind hauptsächlich aus praktischen Gesichtspunkten heraus entstanden. Hier soll der Versuch gemacht werden, ein natürliches System aufzustellen, um auf dem Wege über die Systematik tieferen Einblick in den Bau der chemischen Verbindungen zu bekommen. Solange man allerdings mit A. WERNER annimmt, daß die Koordinationszahl eine reine Raumzahl und von der Natur der geketteten Gruppen in weitem Maße unabhängig ist, bereitet eine natürliche Systematik erhebliche Schwierigkeiten.

Auf Grund unserer heutigen Anschauung teilt man das gesamte Reich der Verbindungen ein in heteropolare und homöopolare Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit wird eine andere Einteilung getroffen und zwar in „ionogene“ und „nichtionogene“ Verbindungen. Der Begriff ionogen deckt sich nicht mit dem Begriff heteropolar, da viele Verbindungen, die praktisch keine Ionen bilden, als heteropolar aufgefaßt werden. Nur die nichtionogenen Verbindungen werden in das vorliegende System eingeordnet. Dabei werden alle Ionen wie selbständige Verbindungen behandelt. Solche Ionen, die nichtionogene Aggregate sind, werden daher ebenfalls eingeordnet. Den Ausgangspunkt der gedanklichen Entwicklung bilden die Nebervalenzverbindungen, von denen wir zunächst nur besonders einfache, einkernige Komplexe betrachten.

### Das ordnende Prinzip.

Die Verbindungen werden geordnet nach der Anzahl der Elektronen des Zentralatoms. Zu der „Elektronenzahl des Zentralatoms“ kommen wir durch die grundlegende Annahme, daß in den komplexen Ionen alle Atome mit Ausnahme des Zentralatoms elektrisch neutral sind.

Die Über- oder Unterschlußladungen eines komplexen Ions zeigen also direkt die Ladung des Zentralatoms und damit indirekt seine Elektronenzahl an. Bei elektrisch neutralen Verbindungen ist demnach die Elektronenzahl des Zentralatoms gleich der Ordnungszahl dieses Atoms. Beispielsweise ist die Elektronenzahl des Zentralatoms im Ion  $[\text{NO}_3]'$  gleich 8, da die Überschlußladung des Ions direkt die Ladung des Stickstoffatoms angibt und daher den sieben Elektronen des neutralen Stickstoffatoms zuzuzählen ist. In dem Ion  $[\text{NH}_4]'$  trägt das Stickstoffatom eine Unterschlußladung. Seine Elektronenzahl ist also gleich der um eins verminderten Ordnungszahl, das ist 6. Das Chrom in dem Ion  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]'''$  ist dreifach positiv geladen, daher kommt man zu der Elektronenzahl 21. In dem Ion  $[\text{CO}_3]''$  ist die Elektronenzahl des Zentralatoms gleich 8, da wir die beiden Überschlußladungen des Ions den sechs Elektronen des neutralen Kohlenstoffatoms zuzählen müssen. Die Elektronenzahl des Zentralatoms im elektrisch neutralen  $\text{CO}_2$  ist gleich der Ordnungszahl, also gleich 6.

Die Elektronenzahl, die ein Zentralatom auf diese Art bekommt, soll bestimmend sein für seinen Platz im System. Wir stellen die Verbindungen nämlich auf den Platz im natürlichen System der Elemente, den ein Element mit gleicher Elektronenzahl einnimmt, das wir als „Bezugselement“ bezeichnen. Beispielsweise ordnen wir die Ionen  $[\text{NO}_3]'$  und  $[\text{CO}_3]''$ , in denen die Elektronenzahl des Zentralatoms 8 beträgt, dem Bezugselement Sauerstoff zu, das ebenfalls 8 Elektronen besitzt. Alle einem bestimmten Bezugselement zugeordneten Verbindungen werden zu einer „Verbindungsgattung“ zusammengefaßt, die nach dem Bezugselement benannt wird. Die zuletzt angeführten Ionen gehören also zur Gattung Sauerstoff.

Die gleiche Elektronenzahl der Zentralatome einer Gattung soll nun auch eine gleiche Anzahl der „äußeren“ Elektronen und eine Ähnlichkeit ihrer Konfiguration bedingen. Infolgedessen sollen alle Zentralatome einer Gattung dieselbe Maximalvalenzzahl haben und die gleichen Valenzstufen bevorzugen. Insbesondere soll jedes äußere Elektron eine Valenz betätigen können. Die Maximalvalenz ist also durch die Anzahl der äußeren Elektronen festgelegt. Beispielsweise betätigen die Zentralatome der Gattung Antimon (51, Tabelle 1) die Valenzstufen fünf und drei. Auf die stufenweise Valenzbetätigung wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Nach obiger Auffassung sind also die von einem Zentralatom



nichtionogen gebundenen Atome neutral. Hiermit stimmt der Befund von OTTO STELLING [Z. Elektrochem. 34 (1928), 520] überein, der durch Untersuchung der Röntgen-Absorptionsspektren fand, daß das komplex gebundene Chlor ungeladen ist.

Der weitere Aufbau des Systems ist in der Weise geregelt, daß bestimmte Verbindungsgattungen zu Familien zusammengefaßt werden. Beispielsweise bilden die Gattungen Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium die Hauptfamilie der 6. Gruppe des Systems, die Gattungen Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran die Nebenfamilie dieser Gruppe. Das System weist also einen dem periodischen System der Elemente durchaus analogen Bau auf. Allerdings ist das System der Elemente mit dem Element der Ordnungszahl 92, dem Uran, beendet, während das System der nichtionogenen Verbindungen mit der Gattung 96, also erst nach Ausbildung einer vierten Triade der Nebenfamilie der 8. Gruppe, beendet ist.

#### **Gattung Kohlenstoff.**

Der Kürze halber können wir von jeder Familie höchstens einige charakteristische Gattungen betrachten. Die Verbindungsverhältnisse liegen aber wie im natürlichen System der Elemente bei allen Gattungen einer Familie sehr ähnlich, sonst wäre unser System ja nicht natürlich zu nennen. Von der Hauptfamilie der 4. Gruppe betrachten wir lediglich die Gattung Kohlenstoff (6, Tabelle 1). Dort sind zunächst die komplexen Anionen  $[\text{BeF}_4]''$  und  $[\text{BF}_4]'$  angeführt. Die gleiche Elektronenzahl von Beryllium, Bor und Kohlenstoff bedingt in jedem Falle vier äußere Elektronen und damit die gleiche Valenzbetätigung. Das Ammoniumion gehört ebenfalls in die Gattung Kohlenstoff. Einwertig positive Stickstoffatome hat man übrigens auch bei Kanalstrahlenuntersuchungen gefunden (vgl. hierzu: Handb. d. Physik, hrsg. von H. GEIGER und KARL SCHEEL, Bd. 24, S. 78). Man versteht jetzt ferner die aus Isomerieerscheinungen beim substituierten Ammoniumion erschlossene tetraedrische Lagerung der koordinativ gebundenen Gruppen. Sämtliche soeben angeführten komplexen Aggregate sind also nach dem Typus der Verbindungen des Kohlenstoffs mit einwertigen Elementen gebaut, von denen hier das Methan und der Tetrachlorkohlenstoff angegeben sind.

Das Anion  $[\text{BO}_2]'$  ist offenbar analog dem  $\text{CO}_2$  gebaut. CO ist ungesättigt. Normalerweise können die Zentralatome der Gattung Kohlenstoff also wohl weniger, aber nicht mehr als zwei Sauerstoff-

atome anlagern. Da bereits nach Anlagerung von zwei Atomen Sauerstoff Absättigung der Valenzen eingetreten ist, müssen wir annehmen, daß ein Sauerstoffatom mit zwei von seinen Elektronen die Valenzen von zwei Elektronen des Zentralatoms absättigt. Wir nehmen also im Unterschied von A. WERNER an, daß der Sauerstoff normalerweise den Koordinationswert zwei hat. Allerdings sagt der Begriff der koordinativen Wertigkeit A. WERNER's etwas über die Raumbeanspruchung aus, während unser Wertigkeitsbegriff die Zahl der vorhandenen bzw. betätigten Einzelkräfte feststellt. Nach A. WERNER sollen die Nebervalenzen bekanntlich keine Einzelkräfte, sondern Zentralkräfte sein.

Als letzte Verbindung ist in der Gattung Kohlenstoff das Anion des Natriumperborats angeführt. Nach der bisherigen Koordinationslehre wäre es als  $[\text{OB}(\text{O}_2)]'$  mit einer koordinativ einwertigen Peroxydgruppe zu formulieren. Wir haben jetzt die Möglichkeit — eigentlich ganz im Sinne A. WERNER's — diese mehr kettenförmige Anordnung der Atome im komplexen Ion zu verlassen zugunsten einer zentralen Formel. Damit alle Elektronen des Zentralatoms besetzt sind, müssen wir annehmen, daß ein Sauerstoffatom zwei Elektronen besetzt hält, die anderen beiden Atome dagegen nur je ein Elektron. Diese Vorstellung der einfachen Bindung trägt der leichteren Abspaltbarkeit von Sauerstoff Rechnung und läßt sich auf alle Peroxydverbindungen übertragen. Wo wir es dagegen mit gewöhnlich gebundenem Sauerstoff bzw. Schwefel zu tun haben, haben wir stets doppelte Bindung.

Auf ein allgemeines wichtiges Ergebnis dieser Art der Systematik sei nun noch kurz hingewiesen. Aus der Möglichkeit der Einordnung sowohl der Haupt- wie auch der Nebervalenzverbindungen in dasselbe System ergibt sich, daß Haupt- und Nebervalenzen wesensgleich sind, während man bisher häufig annahm, daß sie wesensverschieden wären. Der Unterschied ist nicht prinzipieller, sondern höchstens gradueller Natur. Wir werden daher auch nicht mehr von Haupt- und Nebervalenzen, sondern nur noch schlechthin von Valenzen reden und anstatt der Begriffe Koordinationszahl und Koordinationswert die Begriffe „Anlagerungszahl“ und „Anlagerungswert“ einführen.

#### Die 6. Gruppe.

Die zur Hauptfamilie dieser Gruppe gehörende Gattung Schwefel (16, Tabelle 1) zeigt für Fluor die maximale Anlagerungszahl sechs.



Beim Schwefel selbst finden wir für Chlor aber nur die maximale Anlagerungszahl vier, für Wasserstoff zwei. Vom Standpunkte der Annahme von sechs Valenzen aus erscheint das zunächst merkwürdig, da sich bei Gleichwertigkeit aller sechs Valenzen des Schwefels offenbar z. B. sechs Wasserstoffatome anlagern müßten. Um die stufenweise Valenzbetätigung zu verstehen, müssen wir also Ungleichwertigkeit der Valenzen annehmen. Beim Schwefel sind die sechs Außenelektronen offenbar in drei Paaren mit unterschiedlicher Valenzbetätigung angeordnet. An den Schwefelwasserstoff können sich also, wie wir die Reaktionsbedingungen auch gestalten mögen, deswegen keine Wasserstoffatome mehr anlagern, weil die Reaktion infolge sprunghafter Verringerung der Valenzkräfte keine freie Energie mehr liefern kann. Dagegen können wir z. B. beim Schwefeltetrafluorid die Reaktionsbedingungen so ändern, daß die Reaktion mit Fluor freie Energie liefert und sich infolgedessen Schwefelhexafluorid bildet. Wir werden also ganz allgemein die stufenweise Valenzbetätigung auf die Unterteilung der äußeren Elektronen zurückführen. Daß tatsächlich nach der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an ein Schwefelatom noch Valenzen frei sind, zeigt die Fähigkeit des Schwefelwasserstoffs zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, während die Anlagerungsfähigkeit des Schwefelhexafluorids sicher sehr gering ist.

Die maximale Anlagerungszahl gegenüber Sauerstoff beträgt drei, es wird also das Vorhandensein von sechs Valenzen bestätigt. Interessant ist das Natriumhypophosphit  $\text{Na}[\text{H}_2\text{PO}_2]'$ . Die zwei Wasserstoffatome in seinem Anion entsprechen offenbar den zwei Wasserstoffatomen im Schwefelwasserstoff.

Betreffs des Verhaltens der übrigen Gattungen der Hauptfamilie dieser Gruppe kann nur kurz auf folgendes hingewiesen werden. In der Reihe der Bezugselemente ändert sich bekanntlich die Tendenz, Halogen bzw. Sauerstoff anzulagern, etwas. Bemerkenswert ist nun, daß die übrigen zu einer Gattung gehörenden Zentralatome dieselbe Tendenz wie ihre Bezugselemente zeigen. Beispielsweise tritt bei einem Vergleich der Gattungen Schwefel und Tellur (52, Tabelle 1) die größere Tendenz, Halogen anzulagern, sehr deutlich in Erscheinung. Die Zentralatome betätigen ausschließlich sechs, vier und zwei Valenzen. Die Unterteilung der äußeren Elektronen ist also dieselbe wie beim Schwefel.

Zur Valenzbetätigung der Nebenfamilie dieser Gruppe ist zu sagen, daß vorzugsweise sechs und vier Valenzen betätigt werden,

wodurch eine Unterteilung der äußeren Elektronen in vier stärker bindende und zwei schwächer bindende angezeigt wird.

#### Die 7. Gruppe.

Die Maximalvalenz dieser Gruppe ist sieben (vgl. 17, 43 und 93, Tabelle 1). Die Verbindungen mit der Anlagerungszahl sieben passen demnach ausgezeichnet in das System. Um im Sinne A. WERNER's die Koordinationszahl sieben zu vermeiden, ist es also nicht mehr notwendig, Hypothesen aufzustellen, gegen die besonders die erhebliche Anzahl derartiger Verbindungen spricht. Durch die heterogenen Komplexe wird die Anzahl der Verbindungen, deren Zentralatom maximal sieben Valenzen betätigt, noch bedeutend erhöht, da wir für Sauerstoff den Anlagerungswert zwei abgeleitet haben.

Alle Bezugselemente der Hauptfamilie binden nur ein Wasserstoffatom. Man kann daraus schließen, daß diese Eigenschaft eine Familieneigenschaft ist und daß also auch in den einzelnen Gattungen maximal ein Wasserstoffatom gebunden wird. Diese Schlußfolgerung findet man in der ganzen Familie bestätigt. Wenn andererseits z. B. das Verhalten der Bezugselemente der Hauptfamilie der 6. Gruppe zu den Halogenen von Bezugselement zu Bezugselement wechselt, so kann das Verhalten der Zentralatome zu den Halogenen auch innerhalb einer Gattung wechseln, wie es uns die Gattungen Schwefel und Tellur dieser Familie zeigten. Man versteht jetzt, warum in den Verbindungen der Gattung Chlor ein Wasserstoffatom eine besondere Rolle spielt: es entspricht dem Wasserstoffatom im undissoziierten Chlorwasserstoff. Bezüglich der Unterteilung der äußeren Elektronen können wir aus dem chemischen Verhalten schließen, daß ein unpaariges Elektron vorhanden ist, und zwar das mit der stärksten Valenzkraft ausgestattete. Ein Schluß auf die nähere Unterteilung der sechs übrigen äußeren Elektronen ist aus dem mehr oder weniger häufigen Vorkommen bestimmter Verbindungsverhältnisse vorläufig nicht zu ziehen, da eine derartige Bevorzugung bestimmter Valenzstufen wie bei der sechsten Gruppe nicht auftritt.

Von der Nebenfamilie der 7. Gruppe ist die Gattung Masurium und die Gattung 93 in der Tabelle angeführt.

#### Die 8. Gruppe.

Diese Gruppe beansprucht ein ganz besonderes Interesse. Nach der BOHR'schen Atomtheorie haben die Bezugselemente der Haupt-



Tabelle 1.

<p>6 Kohlenstoff  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{BeF}_4]''</math>  <math>\text{K}[\text{BF}_4]'</math>  <math>[\text{NH}_4] \cdot \text{Cl}'</math>  <math>\text{CH}_4, \text{CCl}_4</math>  <math>\text{Na}[\text{BO}_2]'</math>  <math>\text{CO}_2, \text{CO}</math>  <math>\text{Na}[\text{BO}_3]'</math></p> <p>16 Schwefel  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{AlF}_6]'''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SiF}_6]''</math>  <math>\text{SF}_6, \text{SF}_4</math>  <math>\text{SCl}_4, \text{SH}_2</math>  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{AlO}_3]'''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SiO}_3]''</math>  <math>\text{Na}[\text{PO}_3]'</math>  <math>\text{SO}_3, \text{SO}_2</math>  <math>\text{Na}[\text{H}_2\text{PO}_2]'</math></p> <p>17 Chlor  <math>(\text{NH}_4)_3 \cdots [\text{SiF}_7]'''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{HPO}_3]''</math>  <math>\text{Na}[\text{HSO}_3]'</math>  <math>\text{K}[\text{HS}]'</math>  <math>\text{HCl}</math></p> <p>18 Argon  <math>\text{Na}_4 \cdots [\text{SiO}_4]'''</math>  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{PO}_4]'''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SO}_4]''</math>, <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SO}_3]''</math>  <math>\text{K}[\text{ClO}_4]'</math>, <math>\text{K}[\text{ClO}_3]'</math>,  <math>\text{K}[\text{ClO}_2]'</math>  <math>[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8] \cdot \text{Cl}_2''</math>  <math>[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8] \cdots \text{Cl}_4'''</math></p>	<p>43 Masurium  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{ZrF}_7]'''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{NbF}_7]''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{NbF}_5\text{O}]''</math>  <math>\text{K}[\text{MoF}_5\text{O}]'</math></p> <p>51 Antimon  <math>\text{Cs}_3 \cdots [\text{CdBr}_5]'''</math>  <math>\text{Cs}_3 \cdots [\text{CdJ}_5]'''</math>  <math>(\text{NH}_4)_2 \cdots [\text{InCl}_5]''</math>  <math>\text{K}[\text{SnCl}_3]'</math>  <math>\text{K}[\text{SnBr}_3]'</math>  <math>[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Te}] \cdot \text{J}'</math>  <math>\text{SbCl}_5, \text{SbCl}_3</math></p> <p>52 Tellur  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{SnF}_6]''</math>  <math>(\text{NH}_4)_2 \cdots [\text{SnCl}_6]''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SnBr}_6]''</math>  <math>\text{K}[\text{SbF}_6]'</math>  <math>\text{Na}[\text{SbF}_4]'</math>  <math>\text{K}[\text{SbCl}_6]'</math>  <math>\text{Rb}[\text{SbCl}_4]'</math>  <math>\text{K}[\text{SbBr}_6]'</math>  <math>\text{TeF}_6, \text{TeCl}_4</math>  <math>\text{TeBr}_4, \text{TeJ}_4, \text{TeH}_2</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots \text{SnO}_3''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{SnS}_3]''</math>  <math>\text{Na}[\text{SbO}_3]'</math>, <math>\text{Na}[\text{SbO}_2]'</math>  <math>\text{Na}[\text{SbS}_2]'</math>  <math>\text{TeO}_3, \text{TeO}_2, \text{TeO}</math></p>	<p>54 Xenon  <math>(\text{NH}_4)_4 \cdots [\text{SnF}_8]'''</math>  <math>\text{Na}_3 \cdots [\text{SbF}_6]'''</math>  <math>(\text{NH}_4)_3 \cdots [\text{SbCl}_8]'''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{TeCl}_6]''</math>  <math>\text{Cs}[\text{JJ}_8]'</math>  <math>\text{K}_4 \cdots [\text{SnS}_4]'''</math>  <math>\text{Na}_3 \cdots [\text{SbS}_4]'''</math>  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{SbS}_3]'''</math>  <math>(\text{NH}_4)_2 \cdots [\text{TeO}_4]''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{TeO}_3]''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{TeS}_3]''</math>  <math>[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8] \cdot \text{Cl}_2''</math></p> <p>76 Osmium  <math>\text{Na}_3 \cdots [\text{TaF}_8]'''</math>  <math>(\text{NH}_4)_3 \cdots [\text{TaF}_8]'''</math>  <math>\text{OsF}_8, \text{OsF}_6</math>  <math>\text{OsF}_4, \text{OsCl}_4</math>  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{TaO}_8]'''</math>  <math>\text{Rb}_3 \cdots [\text{TaO}_8]'''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{WO}_4]''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{WS}_4]''</math>  <math>\text{OsO}_4</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{WO}_2\text{F}_4]''</math></p> <p>80 Quecksilber  <math>\text{K}_4 \cdots [\text{Os}(\text{CN})_6]'''</math>  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{IrCl}_6]'''</math>  <math>\text{Cs}_2 \cdots [\text{PtCl}_6]''</math>  <math>\text{Cs}_2 \cdots [\text{PtCl}_5]''</math> (zer-  setzl.)  <math>\text{Cs}_2 \cdots [\text{PtCl}_4]''</math>  <math>\text{K}[\text{AuCl}_4]'</math>  <math>\text{K}[\text{AuCl}_2]'</math>  <math>\text{HgCl}_2, \text{HgJ}_6</math>  <math>(\text{NH}_4)[\text{AuS}_3]'</math></p>
<p>93 —  <math>\text{Cs}_3 \cdots [\text{ThCl}_7]'''</math>  <math>\text{K}[\text{UF}_5]'</math>  <math>\text{Na}[\text{UO}_2\text{F}_3]'</math></p>	<p>94 —  <math>\text{Rb}_4 \cdots [\text{ThCl}_8]'''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{UCl}_6]''</math>  <math>\text{K}_2 \cdots [\text{UBr}_6]''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{UO}_4]''</math>  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{UO}_5]''</math> (zers.)  <math>\text{Na}_2 \cdots [\text{UO}_2\text{Cl}_4]''</math></p>	<p>95 —  <math>\text{K}_3 \cdots [\text{UO}_2\text{F}_5]'''</math></p> <p>96 —  <math>\text{K}_4 \cdots [\text{UO}_2\text{F}_6]'''</math></p>

familie, die Edelgase, acht Elektronen in ihrer „Außenhülle“. Demnach müßten die Zentralatome dieser Familie nicht mehr als acht Valenzen betätigen können. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. In der Tabelle sind die Gattungen Argon und Xenon angeführt. Die Valenzen der Zentralatome werden wieder bevorzugt paarweise betätigt. Die äußeren Elektronen müssen also paarweise

unterteilt sein. Auf die Möglichkeit, den stufenweisen Ab- bzw. Aufbau der Ammoniakate hier wie auch sonst im System mit der Unterteilung der äußeren Elektronen in Verbindung zu bringen, kann nur kurz hingewiesen werden. Es entstehen nämlich besondere Schwierigkeiten daraus, daß viele Ammoniakate nur im festen und nicht im gelösten Zustand untersucht sind. Die Valenzbetätigung eines einzelnen Zentralatoms läßt sich aber besser in Lösung als im festen Zustand erkennen.

Die Nebenfamilie der 8. Gruppe besteht in unserem System aus vier Triaden. Die vierte Triade, die von den Gattungen 94, 95 und 96 gebildet wird, ist vollständig in der Tabelle angeführt. Das System endigt also mit der Gattung 96. Es ist bemerkenswert, daß es nicht früher, aber auch nicht später beendet ist. Was die Maximalvalenz anlangt, so zeigen die ersten Gattungen jeder Triade die Maximalvalenz acht. Die zweiten Gattungen zeigen die Maximalvalenz neun und die dritten Gattungen zehn. In der Gattung Osmium (76, Tabelle 1) sind die Pertantalate bemerkenswert, in deren Anionen wir acht einfach gebundene Sauerstoffatome anzunehmen haben. Sie passen also gut in das System. In der Gattung Iridium betätigen die Zentralatome der Anionen der beiden Verbindungen  $(\text{NH}_4)_3''[\text{WO}_3\text{F}_3]'''$  und  $\text{K}[\text{OsNO}_3]'$  neun Valenzen, falls wir den Anlagerungswert des Stickstoffs zu drei annehmen. In der Gattung Platin betätigt z. B. das Zentralatom des Anions der Verbindung  $\text{Cs}_2''[\text{OsO}_4\text{F}_2]''$  zehn Valenzen.

#### Die 1. und 2. Gruppe.

Bei den Alkalimetallen, der Hauptfamilie der 1. Gruppe, lassen sich keine Komplexverbindungen einordnen. Die Elektronenkonfiguration dieser Elemente ist zu unbeständig. Dagegen lassen sich bei den Elementen der Nebenfamilie eine ganze Reihe von Verbindungen unterbringen. In allen Gattungen werden maximal sechs Valenzen betätigt. In beiden Familien der 2. Gruppe werden ebenfalls maximal sechs Valenzen betätigt. Diese Valenzen sind aber, wie gesagt, nicht-ionogen, während bisher die Maximalvalenz dieser Gruppen auf Grund der ionogenen Verbindungen beurteilt wurde. In der in der Tabelle angeführten Gattung Quecksilber scheint zunächst die sonst so bevorzugte paarweise Valenzbetätigung nicht mehr aufzutreten. L. WÖHLER und F. MARTIN<sup>1)</sup> haben aber nachgewiesen, daß die Verbin-

<sup>1)</sup> L. WÖHLER und F. MARTIN, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 398; B. 42 (1909), 4100.



dungen  $\text{Cs}_2 \cdot [\text{PtCl}_5]$  und die zur Gattung Cadmium gehörende Verbindung  $\text{Cs}_2 \cdot [\text{PdCl}_5]$  instabil sind. Sie spalten sich leicht in die Verbindungen  $\text{Cs}_2 \cdot [\text{MeCl}_6]$  bzw.  $\text{Cs}_2 \cdot [\text{MeCl}_4]$  und sind infolgedessen beim systematischen Abbau bzw. Aufbau gar nicht oder nur schwierig zu erhalten.

Anmerkung: Durch ähnliche Untersuchungen müßte man zur Kenntnis der bevorzugten Valenzstufen auch bei den Familien kommen können, deren Verbindungsverhältnisse diese Stufen infolge zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Verbindungen nicht ohne weiteres erkennen lassen.

#### Die übrigen Gruppen des Systems<sup>1)</sup>.

Die Hauptfamilie der 3. Gruppe betätigt vorzugsweise drei, die Nebenfamilie maximal sechs Valenzen. Bemerkenswert ist, daß die Elemente Gallium, Indium und Thallium, deren Plätze bekanntlich umstritten sind, auf Grund des Systems in die Hauptfamilie zu stellen sind. In der Hauptfamilie der 4. Gruppe haben wir die Gattung Kohlenstoff bereits betrachtet. Die Nebenfamilie dieser Gruppe betätigt vier und sechs Valenzen. Von der Hauptfamilie der 5. Gruppe ist die Gattung Antimon in der Tabelle angeführt. Es werden drei und fünf Valenzen betätigt. Bemerkenswert ist, daß die Oniumverbindungen sich hier wie auch sonst im System gut einordnen. Die Nebenfamilie dieser Gruppe scheint nach der Gattung Vanadin zu urteilen die Maximalvalenz sechs zu betätigen.

Betrachten wir das Gesamtsystem, so fällt folgende bemerkenswerte Tatsache auf. Bei den Übergangselementen treten nach der Vorstellung von BOHR mit fortlaufender Ordnungszahl die Elektronen in das Innere des Atoms ein, so daß der chemische Charakter sich nur wenig ändert. Dementsprechend ergibt sich in meinem System z. B. für die Gattungen Calcium, Scandium, Titan, Vanadin und Chrom die Maximalvalenz sechs. Erst vom Mangan an steigt die Maximalvalenz.

<sup>1)</sup> Aus Mangel an Raum konnten nicht alle Gattungen des Systems durch Beispiele belegt werden.

**Hamburg, Universität, Chemisches Staatsinstitut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1929.

## **Chemiluminescenz bei der Oxydation von fluorescierenden und nicht fluorescierenden Stoffen durch Wasserstoffperoxyd und Ozon.**

Von N. N. BISWAS und N. R. DHAR.<sup>1)</sup>

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium<sup>2)</sup> wurde angegeben, daß man ein Glimmen beobachtet, wenn man ozonisierten Sauerstoff durch Lösungen verschiedener fluorescierender und nicht fluorescierender Farbstoffe, wie Eosin, Fluorescein, Erythrosin, Methylenblau usw. leitet.

Wir haben nun zeigen können, daß auch ein Glimmen zu beobachten ist, wenn zahlreiche fluorescierende oder nicht fluorescierende Stoffe mit einer Lösung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat oxydiert werden. Ungefähr 0,01 g des Farbstoffes wurde gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und die warme Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei weder Ausbleichen, noch Glimmen erfolgte. Bei Zusatz von Ferrosulfat in geringen Spuren wird die Reaktion sehr beschleunigt und die ganze Masse wurde leuchtend.

Ein im Dunkeln sichtbares Glimmen konnte bei den folgenden Farbstoffen beobachtet werden, wenn ihre Lösungen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat behandelt wurden:

Alizarin, Alizarinblau, Anilin-Victoriablau, Anilingrün, Anilinpurpur, Azureosin, Anilin-Gentianviolett, Anilinscharlach, Anthracen, Auramin, Azolitmin, Bordeaux B, Carthamine D, Curcumin, Capriblau, Cörolin, Cyanol FF, Dicyanin, Dianilblau B, Dianilorange, Eosin, Erythrosin, Äthylgrün, Eosin, Methylenblau, Gallein, Gallophenin D, Hämotoxylin, Indigocarmin, Methylenblau, Methylenblau 2 B, Methylenblau R, Methylorange, Malachitgrün, Neutralrot, Nigrosin, Neocyanin, Orange N. R. 2, Chininsulfat, Rose Bengal, Rhodamin B, Rhodamin B. J. N., Rhodamin 6 G, Safranin, Thionin, Thioflavin, Uranin, Victoriablau B.

Ließ man die angeführten Farbstoffe mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Aluminiumoxyd, Zinkoxyd oder Urannitrat reagieren,

<sup>1)</sup> Aus dem Englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> N. N. BISWAS u. N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 125.



so war kein Glimmen zu bemerken. Dies trat auch nicht ein, wenn die folgenden Farbstoffe mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat behandelt wurden.

Äsculin, Anilinrot, Anilinmethylenblau, Anilinblau, Bismarckbraun, Chrysodin, Chlorophyll, Cochineal, Chinolingelb, Chrysophenin G, Direktgrün, Diamingelb, Fuchsinrot, Gentianviolett, Hydronblau R, Hydronblau G, Lackmus, Methylviolett, Magenta, öllösliches Rot, Purpurin, Rosanilin, Tropäolin, Ultramarinblau, Victoriablau B. A., Wasserblau.

Wir haben versucht, die Wellenlängen der beim Glimmen auftretenden Strahlungen zu bestimmen. Leider ist die bei der Oxydation der Farbstoffe mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat auftretenden Lichtintensität geringer als bei der Oxydation derselben Farbstoffe durch Ozon. Die Intensität reichte zu einer Bestimmung der Wellenlänge nicht aus.

Andere oxydierend wirkende Stoffe, wie salpetrige Säure, Chlorwasser, Chromsäure und Permanganatlösungen ließen bei der Einwirkung auf die Farbstoffe keine Lichtentwicklung erkennen. In der früheren Mitteilung (l. c.) haben wir gezeigt, daß die Ansichten von JORISSEN<sup>1)</sup> und MOUREU und DUFRAISSE<sup>2)</sup>, wonach langsame Oxydation stets von Lichterscheinungen begleitet ist, zu allgemein zu sein scheint. Wir haben versucht, festzustellen, ob ein Glimmen zu beobachten ist bei der Oxydation der folgenden Stoffe mit  $H_2O_2$  und Ferrosulfat: Schwefeldioxyd, Formaldehyd, Weinsäure, Citronensäure, Stärke, Fruchtzucker usw. (Temperatur = 20°).

In all diesen Fällen konnte jedoch kein Leuchten beobachtet werden, so daß nicht bei allen langsamen Oxydationen Licht aufzutreten braucht.

Wir haben unsere Untersuchungen auch auf die Erzeugung des Glimmens bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon ausgedehnt und konnten feststellen, daß erhebliche Lichtentwicklung mit den folgenden fluorescierenden Farbstoffen eintritt: Acridinorange, Cartharamin DD, Rhodamin 6 G. Die hierbei auftretenden Wellenlängen sind die folgenden:

Acridinorange	5520—5180 Å
Cartharamin DD	6050—5680 Å
Rhodamin 6 G	5910—5530 Å.

<sup>1)</sup> JORISSEN, Chem. Weekbl. 1 (1904), 789, 817.

<sup>2)</sup> MOUREU u. DUFRAISSE, Rep. Solvay. Int. Council on Chemistry, Bruxelles, April 1925, S. 524.

Bei der Oxydation der folgenden Farbstoffe mit Ozon tritt Glimmen ein, welches geringer ist als bei den soeben erwähnten Farbstoffen: Gallophenin und Hydronblau G. Sehr schwaches Glimmen wurde erhalten bei der Oxydation von Hydronblau R und Coerulin.

Wertvolle Ergebnisse erhielt man bei Zusatz von reiner Kieselsäure zu einer alkoholischen Neutralrotlösung, durch die ozonisierten Sauerstoff hindurchging. Die Intensität des Glimmens nahm bei Zusatz der Kieselsäure, die etwas Neutralrot adsorbierte, nicht zu. Als man dann die Farbstofflösung sorgfältig abgoß und die Kieselsäure dreimal mit Alkohol wusch und hierauf ozonisierten Sauerstoff durch den Alkohol mit den gefärbten Kieselsäureteilchen leitete, wurde ein gutes Glimmen beobachtet.

Der auf Bariumsulfat oder Calciumoxalat unter ähnlichen Verhältnissen niedergeschlagene Farbstoff zeigte bei der Oxydation durch Ozon ein Glimmen, das aber geringer war als bei der Kieselsäure.

Wir haben auch die Oxydation von Farbstoffgemischen durch Ozon untersucht. Hierbei fanden wir, daß bei Zusatz kleiner Mengen von Farbstoff, der selbst gutes Glimmen zeigt, zu einem anderen Farbstoff mit schwacher Glimmfähigkeit, das beim Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff auftretende Glimmen des Gemisches stärker ist, als beim schwächer glimmenden Farbstoff. Die folgende Tabelle läßt die Ergebnisse erkennen.

Tabelle 1.

Lösung des Farbstoffes mit geringem Glimmvermögen	Lösung des Farbstoffes mit gutem Glimmvermögen	Art des Glimmens bei Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff
1. Eosinmethylenblau	0,5 cm <sup>3</sup> Eosin	Glimmen ging von blau nach gelb des Eosins über u. wurde stärker
2. Eosinmethylenblau	0,5 „ Uranin	Glimmen ging in Grün d. Uranins über und verstärkte sich
3. Capriblau	0,5 „ Eosin	Glimmen wurde gelb und stärker
4. Purpurin	0,5 „ Uranin	Das Glimmen wurde verstärkt
5. Cyanosin (Sprit)	0,5 „ Eosin	„ „ „ „
6. Cyanosin (Sprit)	0,5 „ Uranin	„ „ „ „
7. Dianilorange G	0,5 „ Eosin	„ „ „ „

Auch der Einfluß eines Temperaturwechsels und einer Konzentrationsänderung auf die Intensität des Glimmens wurde untersucht, wobei sich die folgenden Ergebnisse zeigten.



Tabelle 2.

Gallussäure,  $C_6H_2(OH)_3COOH \cdot H_2O$ .

Die Säure wurde in 25 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst und die Lösung mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt:

	g in 25 cm <sup>3</sup> Äthylalkohol	T e m p e r a t u r		
		33° C	45° C	60° C
1.	0,05 g Gallussäure	Glimmen schwach	gut	gut
2.	0,5 „ „	Glimmen ziemlich	„	hell
3.	5 „ „	Glimmen gut	„	hell
4.	4 „ „	„	„	gut
5.	7,5 „ „	Glimmen sehr schwach	schwach	schwach
6.	10 „ „	Glimmen nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden

Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde der Stoff in 25 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst und die Lösung mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt.

Tabelle 3.

	Konzentration in g	T e m p e r a t u r		
		33° C	45° C	60° C
1.	0,003 g Neutralrot	schwach	schwach	gut
2.	0,005 „ „	„	„	„
3.	0,006 „ „	„	„	„
4.	0,01 „ „	gut	gut	hell
5.	0,03 „ „	hell	hell	„
6.	0,05 „ „	„	„	„
7.	0,5 „ „	schwach	schwach	gut
8.	2,5 „ „	kein Glimmen	kein Glimmen	kein Glimmen
9.	0,005 „ Gerbsäure	schwach	schwach	ziemlich
10.	0,05 „ „	hell	hell	sehr hell
11.	0,25 „ „	ziemlich	gut	hell
12.	5 „ „	gut	hell	sehr hell
13.	10 „ „	hell	hell	hell
14.	15 „ „	schwach	schwach	schwach
15.	20 „ „	kein Glimmen	kein Glimmen	kein Glimmen
16.	50 „ „	„	„	„

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle wurden gleiche Volumina der Farbstofflösungen und von 3%igem Wasserstoffperoxyd gemischt und mit Spuren von Ferrosalz versetzt. Man verwendete in jedem Falle 5 cm<sup>3</sup> jeder Lösung.

Tabelle 4.

Konzentration der Farbstofflösung	T e m p e r a t u r		
	30° C	45° C	80° C
m/10-Methylenblau	—	—	schwaches Licht
m/50 „	kein Licht	sehr schw. Licht	helles Licht
m/100 „	schwach	gutes Licht	„
m/500 „	„	gut	„
m/50-Eosin	kein Licht	kein Licht	schw. Glimmen
m/100 „	„	schwaches Licht	mittleres Licht
m/500 „	sehr schw. Licht	mittleres Licht	helles Licht
m/1000 „	schwaches Licht	schwaches Licht	„
m/10-Erythrosin	kein Licht	kein Licht	kein Licht
m/50 „	„	schwaches Licht	gutes Glimmen
m/100 „	„	gutes Glimmen	sehr hell
m/500 „	mittleres Licht	gut	hell
m/1000 „	schw. Glimmen	„	„
m/10-Uranin	kein Licht	„	„
m/100 „	„	mittleres Licht	„
m/500 „	sehr schw. Licht	„	helles Licht
m/1000 „	kein Licht	mittleres Licht	schwaches Licht

**Zusammenfassung.**

1. Wenn zahlreiche fluorescierende oder nicht fluorescierende Farbstofflösungen durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat oxydiert werden, tritt ein Glimmen auf, das im dunklen Raume zu erkennen ist.

2. Die Wellenlängen der Glimmerscheinung bei der Oxydation einiger fluorescierender Farbstoffe durch ozonisierten Sauerstoff sind gemessen worden.

3. Kieselsäure mit etwas adsorbiertem Neutralrot zeigt in einer Suspension in Äthylalkohol bei Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff eine Glimmerscheinung.

4. Wenn kleine Mengen eines Farbstoffes, der gutes Glimmen zeigt, mit einem anderen Farbstoff von schwachem Glimmvermögen gemischt werden, so liefert das Gemisch bei Behandlung mit Ozon ein stärkeres Glimmen als der schwächer glimmende Farbstoff allein.

5. Steigerung der Temperatur führt zur Verstärkung des Glimmens bei der Oxydation von Reduktionsmitteln durch Ozon oder Wasserstoffperoxyd.

6. Zunahme der Konzentration der Reduktionsmittel verursacht eine Steigerung der Glimmintensität bis zu einem Grenzwert. Wird die Konzentration weiter gesteigert, so schwächt sich das Glimmen ab und hört schließlich auf.

**Allahabad** (Indien), *University of Allahabad, Chem. Laboratorium*,  
2. September 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1929.



## Über den Jodgehalt der Kohle.

VON ERNST WILKE-DÖRFURT UND HERMANN RÖMERSPERGER.

In den natürlichen Ablagerungen von Phosphaten, von Salpeter, in gewissen Eisenerzvorkommen und auch in den Kohlelagern finden sich jeweils kleine Mengen Jod. Dieses Jod, das ehemals einem organischen Stoffwechselkreislauf angehört hat, ist in diesen Ablagerungen für lange geologische Zeiträume dem Stoffhaushalt des Lebens an der Erdoberfläche entzogen. Es wird wieder mobilisiert, wenn solche Lagerstätten abgebaut werden. Bei dem großen Ausmaß der jährlichen, nun schon eine Reihe von Jahrzehnten im Gang befindlichen Förderung der genannten Stoffe muß dieses Jod trotz der kleinen Konzentration, in der es in ihnen enthalten ist, von Bedeutung werden für die derzeitige Jodbilanz der Lebensprozesse auf der Erdoberfläche<sup>1)</sup>. Es ist das um so sicherer anzunehmen, als einmal die physiologisch wirksame Menge dieses Elements in den Lebensprozessen eine sehr geringe ist, und weil zweitens Naturphosphate und Salpeter ihr Jod unmittelbar dem Ackerboden zuführen und auch das Jod der verfeuerten Kohle in der Luft gerade der Kulturländer unmittelbar wirksam wird.

Zahlenmäßig ist die Menge des mit der geförderten Kohle wieder mobil gemachten Jods bisher nicht zu erfassen mangels auch nur orientierender zuverlässiger Kenntnis des Jodgehalts von Kohle. Qualitativ ist er seit langem wohlbekannt. Die einzige quantitative Angabe ist eine Zahl, die TH. v. FELLEBERG im Rahmen seiner ausgedehnten Untersuchungen über das Vorkommen, die Verbreitung und die biologische Bedeutung des Jods fand, als er gelegentlich dem Schicksal des Jods beim Verbrennen der Kohle und ihrer Anreicherung im Schornsteinruß nachging<sup>2)</sup>. v. FELLEBERG's Zahl,

<sup>1)</sup> An Hand der Zahlen für die Weltproduktion jodhaltiger Naturstoffe dieser Art ließ sich als eine vorläufige Zahl für das jährlich mobilisierte Jod eine Menge von etwa 15 Millionen Kilogramm abschätzen. [WILKE-DÖRFURT, Z. angew. Chem. **42** (1929), 300.] — Vgl. auch Ann. d. Chem. **453** (1927), 298; Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 203; **172** (1928), 343; Biochem. Ztschr. **192** (1928), 73.

<sup>2)</sup> v. FELLEBERG, Ergebnisse der Physiologie **25** (1926), 279.

0,092 mg/kg, erscheint als Grundlage für eine Berechnung nicht geeignet, da sie vereinzelt dasteht und außerdem das benutzte Jodermittlungsverfahren Bedenken erweckt. Darauf wurden wir aufmerksam, als wir versuchten, weiteres Zahlenmaterial über den Gehalt der Kohle an Jod zu gewinnen und dazu durch Veraschung der Kohle in Gegenwart von Pottasche sie für die Analyse aufschlossen. In 7 völlig gleich behandelten Proben ein und derselben Steinkohlensorte fanden wir die auffallend weit streuenden Werte 0,056, 0,335, 0,168, 0,256, 0,365, 0,420 und 0,225 mg/kg Jod. Anfänglich glaubten wir, dadurch zu reproduzierbaren Werten gelangen zu können, daß wir die Menge des zum Glühaufschluß verwendeten Kaliumcarbonats herabsetzten. Sie zwang nämlich zu starker Erhitzung, wenn man den beim Beginn des Aufschlusses durch Verschwelen der Kohle entstandenen Kohlenstoff verbrennen mußte; dabei konnten unkontrollierbare Verluste durch Verflüchtigung von Jodkalium eintreten. Freilich ist andererseits eine reichliche Menge Pottasche insofern nötig, als während des Aufschlusses stets alkalische Reaktion vorhanden sein muß, andernfalls aus saurem Medium Verluste durch Freiwerden von Jodwasserstoff bzw. von Jod zu gewärtigen sind. Den in Anlehnung an ältere Vorschriften zuerst angewendeten Zuschlag von 16 cm<sup>3</sup> konzentrierter Pottaschelösung auf 30 g Kohle verringerten wir in weiteren Versuchen mit dem in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Ergebnis.

Tabelle 1.

In 30 g Kohle, aufgeschlossen mit cm <sup>3</sup> konz. Pottaschelösung	Gef. mg Jod/kg	Mittelwert
15,0	609	407
15,0	263	
15,0	350	
12,0	530	445
12,0	360	
7,0	677	558
7,0	438	
3,0	842	856
3,0	900	
3,0	830	
3,0	850	
1,0	1120	965
1,0	885	
1,0	890	

Es war mit sinkendem Pottaschezusatz die Streuung der Einzelwerte verringert und die schließlich auffindbare Jodmenge um mehr



als das Doppelte erhöht. Da aber bei diesem geringen Zusatz an Kaliumcarbonat ein Verglimmen der Kohle gegen Schluß der Operation nicht vermeidbar war, so mußten die dabei erhaltenen Jodwerte immer noch als zu klein betrachtet, d. h. diese ganze Aufschlußmethodik für die Jodermittlung in Kohle als unbrauchbar verlassen werden.

Wir haben daraufhin ein anderes Verfahren angewendet, das sich für die Untersuchung organischer Substanzen auf ihren Jodgehalt hin im hiesigen Laboratorium schon mehrfach bewährt hatte, und über dessen Einzelheiten und Anwendungen auf spezielle Fälle an anderer Stelle berichtet wird. Es besteht darin, daß das jodhaltige Material in Gegenwart von Alkali mit Alkohol unter Druck erhitzt wird. Dabei wird das Jod in Lösung gebracht, und zwar unter Erhaltung seiner Bindung<sup>1)</sup>, und die jodfreie organische Substanz, sowie die alkoholunlösliche anorganische bleiben im Rückstand. Die Weiterverarbeitung des alkoholischen Filtrates nach dem Aufschluß ist dann erheblich einfacher als die Veraschung des gesamten Untersuchungsmaterials. Wir änderten die bis dahin von uns für Fischfleisch und sonstige Materialien organischer Herkunft, auch für Schwämme, benutzte Arbeitsweise nach einigen Vorversuchen nur dahin um, daß wir anstatt des früher verwendeten Ätznatrons Pottasche dem Alkohol zusetzten. Diese hat vor jenem den Vorzug, daß sie zu Aufschlußfiltraten führt, die ärmer sind an organischen Kolloiden, und gewährt bei der Weiterverarbeitung des löslichen Anteils Vorteile, auf die bereits v. FELLEBERG (l. c.) hinwies.

Somit verfahren wir zur Ermittlung des Jodgehalts in Kohlen folgendermaßen: 30 g äußerst fein gepulverter Kohle wurden in einem Eisentiegel<sup>2)</sup> mit 1,2 cm<sup>3</sup> konz. Pottaschelösung (= 1,5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und 250 cm<sup>3</sup> 50%igen Alkohols<sup>3)</sup> übergossen und in einen Druck-

<sup>1)</sup> Das ist dann von besonderer Wichtigkeit wenn es sich darum handelt, aus Naturprodukten Jod so herauszuarbeiten, daß dabei nicht, wie z. B. beim „Rösten“ jodhaltiger Schwämme als Vorbereitung zur darauf folgenden Extraktion des Jods, der größte Teil des organisch gebundenen Jods in anorganische Bindung übergeführt und wertvolle organische natürliche Jodverbindungen zerstört werden.

<sup>2)</sup> Wir haben keinen Hinweis darauf bemerkt, daß die Wandung der benutzten Eisengeräte oder Innenwand oder Deckel des Druckautoklaven Jod festhielten und der Bestimmung entzögen.

<sup>3)</sup> Wir haben uns natürlich der völligen Abwesenheit von Jod in dem benutzten Alkohol und in den übrigen Hilfsstoffen durch besondere Reinigungsoperationen und darauffolgende Kontrolle mit Blindversuchen versichert.

autoklaven gebracht, in dessen Innenraum sich weitere 150 cm<sup>3</sup> Alkohol der gleichen Konzentration befanden. Nach etwa 8stündigem Erhitzen auf 270—280°, entsprechend einem Druck von 70—80 Atm., ließ man erkalten. Der Tiegel war dann nur noch zur Hälfte gefüllt und enthielt in der alkalischen, wäßrig-alkoholischen Lösung die große Hauptmenge des Jods, und im Unlöslichen den jodfreien Kohlerückstand. Der auf dem Boden des Druckgefäßes außerhalb des Tiegels befindliche Alkohol, der kleine Mengen übergerissenen Jods enthalten konnte, und die im Tiegel befindliche Lösung wurden auf einen Büchnertrichter abgegossen und der feste Tiegelrückstand mit destillierten Wasser daraufgespült. Mit Wasser wurden Tiegel und Autoklav gespült und auf dem Filter der Kohlerückstand gewaschen. Filtrat, Spül- und Waschwässer wurden vereinigt, und man gewann so eine Lösung, die das gesamte Jod der Kohle enthielt. Die mehr oder weniger tiefbraun gefärbte Lösung ergab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand, der zur Zerstörung der organischen Substanz über freier Flamme erhitzt wurde. Nahm man jetzt mit Wasser auf, so erhielt man einen jodfreien Rückstand von Kohlenstoff und ein immer noch dunkelbraunes Filtrat, sowie stetig heller und schließlich blank werdende Waschwässer. In einer Platinschale wurden Filtrat und Waschflüssigkeit von neuem auf dem Wasserbad eingetrocknet, den Rückstand glühte man wiederum vorsichtig über freier Flamme, unter Hin- und Herbewegen der Schale, und erhielt beim Aufnehmen mit Wasser wieder ein, nunmehr nur noch wenig gefärbtes, Filtrat und einen jodfreien Kohlerückstand. Die Glühbehandlung, das Aufnehmen mit Wasser und das Eindampfen wiederholte man so oft, bis ein klares Filtrat beim Ausziehen mit Wasser anzeigte, daß die organische Substanz völlig zerstört war. Bei älteren Steinkohlen war das nach einmaliger, bei jungen Kohlen erst nach mehrfacher Wiederholung der beschriebenen Operationen der Fall. Im endgültigen Filtrat wurde nach dem Einengen auf einen möglichst kleinen Raum dann schließlich das Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat nach L. W. WINKLER<sup>1)</sup> bestimmt<sup>2)</sup>. Die Genauigkeit der eigentlichen analytischen Jodmessung ermittelten wir bei einer Arbeitsmenge von 0,18 mg Jod zu 0,1%. Sie war also

<sup>1)</sup> L. W. WINKLER, Z. angew. Chem. 28 (1915), 477, 494; 29 (1916), 205; 30 (1917), 114.

<sup>2)</sup> Über Einzelheiten der analytischen Methodik berichtet H. RÖMERSPERGER in seiner Dissertation: „Zur Jodbestimmung in Kohle“, Stuttgart 1929.



völlig hinreichend, da auch bei unserem Aufschlußverfahren mit viel größeren, und zwar negativen Fehlern in der Ausbringung des Jods gerechnet werden muß.

Die im vorstehenden beschriebene Arbeitsweise haben wir in folgender Weise geprüft. Wir bereiteten uns ein Untersuchungsmaterial bestimmten Jodgehalts, indem wir sehr fein gepulverte Kohle, die wir durch Verreiben mit etwas Alkohol gut benetzbar gemacht hatten, mit so viel einer eingestellten Jodkaliumlösung versetzten, daß in 30 g Kohle 1,89 mg Jod enthalten waren, also eine Jodmenge, der gegenüber der uns unbekannte natürliche Jodgehalt nicht ins Gewicht fiel. Sodann suchten wir das Jod quantitativ auf, einerseits nach der bisher üblichen Veraschung der Kohle in Gegenwart von Pottasche, andererseits nach Anwendung des Alkoholdruckaufschlusses.

Wir erhielten in jedesmal 30 g Kohle auf die erste Weise 0,359 und 0,081, auf die zweite dagegen 1,34 und 1,73 mg Jod. Das Druckaufschlußverfahren ließ also ein Mehrfaches an Jod finden. Diese Versuche zeigen die Überlegenheit des Verfahrens und lassen außerdem eine ungefähre Schätzung seiner Genauigkeit bezüglich des Jodausbringens zu. Nimmt man einen Durchschnittsgehalt der Kohle von 6 mg/kg an, auf diese Zahl führten uns unsere Versuche, und stellt die eingewogene Jodkaliummenge in Rechnung, so ergibt sich, daß vom Gesamtjod unserer präparierten Kohle rund 90% (87,7) erfaßt wurden.

Zwölf Kohlesorten verschiedener Lagerstätten haben wir auf diese Weise untersucht. Sie unterschieden sich in ihrem Alter, für das der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen einen Anhalt bietet; er schwankt zwischen 13,3 und 43,7%. Die erste Zahl entspricht einer alten anthrazitischen Steinkohle, die zweite einer jugendlichen Braunkohle. In der folgenden Tabelle 2 sind sie nach steigendem Gehalt an flüchtigen Substanzen geordnet, und es sind neben den Werten der technischen Immediatanalyse die von uns gefundenen Jodgehalte in mgJod/kg eingetragen<sup>1)</sup>.

Ein Zusammenhang des Jodgehalts mit dem Alter oder irgendeinem Kennwerte der Kohlen ist nicht wahrnehmbar. Als ein vorläufiger Mittelwert für den Jodgehalt der Kohle werden danach 6 mg/kg anzusetzen sein.

<sup>1)</sup> Für die Beschaffung der Kohleproben und die Bekanntgabe ihrer Zusammensetzung sind wir dem Städt. Gaswerk Stuttgart, insbesondere Herrn Dr. PAYER, zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

	Kohlensorte	Fl. Best.	Koks	Asche	Wasser	mg Jod pro kg
1	Rosenblum-Wölte; Ruhrkohle. . . . .	13,32	85,40	3,38	1,28	5,39
2	Morgensonne Zentrum; Ruhrkohle. . .	15,08	84,56	3,19	0,38	4,56
3	Gottessegen; Sächs. Kohle . . . . .	21,27	57,14	7,90	21,59	11,17
4	Thalbusch; Ruhrkohle . . . . .	27,10	72,74	5,09	0,16	5,98
5	Ryhope; Engl. Kohle. . . . .	31,32	67,86	10,40	0,82	5,79
6	Masaryk Jub.-Schacht; Böhm. Kohle	32,12	66,08	5,48	1,80	10,21
7	Königin Luise; Ruhrkohle . . . . .	32,16	64,94	4,93	2,90	2,23
8	Zweckel; Ruhrkohle . . . . .	33,01	65,68	5,14	1,31	1,86
9	Gräfin Johanna; Schles. Kohle . . .	34,09	62,65	3,26	2,82	1,64
10	Baldur; Ruhrkohle . . . . .	34,46	62,18	7,04	3,36	5,22
11	Brassert Marl; Ruhrkohle . . . . .	36,58	57,34	4,11	16,08	3,54
12	Zelni Zbozi; Schles. Braunkohle . . .	43,66	36,46	7,34	19,88	0,85

Nimmt man die Weltkohlenförderung im Jahr zu insgesamt 1200 Millionen Tonnen an, so würden damit, im Sinne des einleitend Ausgeführten, 7,2 Millionen kg Jod jährlich mobilisiert und dem Stoffkreislauf der Erdoberfläche wieder zugeführt. Aus einem größeren Teil der Kohle geschieht das unmittelbar, denn bei ihrer Verbrennung in Öfen und Feuerungen geht es schätzungsweise zu 90% durch die Esse in die Atmosphäre und kann von da aus von Pflanze und Tier aufgenommen werden. Bei einem weiteren Anteil wird es auf einem Umweg geschehen, wenn nämlich aus Kohle gewonnene sekundäre Brennstoffe verheizt oder z. B. im Motor verbrannt werden, und aus einem wohl nur kleinen Teil der Kohle wird das Jod nicht den Weg zu den Lebensprozessen finden, sondern sich in minimaler Konzentration in die verschiedensten Produkte der Kohleverarbeitung verlieren. Immerhin darf man vielleicht schätzen, daß  $\frac{5}{6}$  des Jods der geförderten Kohle wirksam werden, was in einem Jahrzehnt unserer Zeit 60 Millionen kg Jod ausmachen würde. Es erscheint geboten, diese ansehnliche Menge bei der Aufstellung einer Jodbilanz des pflanzlichen und tierischen Lebens und beim Studium der biologischen Rolle des Jods mit zu berücksichtigen.

*Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1929.



## Über Dampfdruckkurven und die Berechnung der van der Waals'schen Größe $\alpha$ bei Metallen und Salzen <sup>1)</sup>.

Von RICHARD LORENZ † und W. HERZ.

Von dem einen von uns (L.) ist darauf hingewiesen worden<sup>2)</sup>, daß zwischen den bekannten Dampfdruckformeln von DÜHRING und RAMSAY-YOUNG ein sehr einfacher Zusammenhang besteht. Nach DÜHRING soll gelten: Sind  $T_1$  und  $T_2$  zwei zu den Drucken  $p_1$  und  $p_2$  gehörige Punkte der Dampfdruckkurve eines Stoffes I und  $\theta_1$  und  $\theta_2$  die entsprechenden, auf die gleichen Drucke bezüglichen Siedepunkte auf der Dampfdruckkurve eines Stoffes II, so gilt:

$$\frac{T_2 - T_1}{\theta_2 - \theta_1} = \text{konst. } (q)$$

Nach RAMSAY-YOUNG ist der Quotient aus zu gleichen Drucken gehörenden (absolut gezählten) Siedepunkten zweier Stoffe konstant:

$$\frac{T}{\theta} = \text{konst.}$$

Der von LORENZ erwiesene, anfangs erwähnte Zusammenhang ist nun der, daß der RAMSAY-YOUNG'sche Quotient mit der Konstanten  $q$  der DÜHRING'schen Formel identisch ist, also

$$\frac{T}{\theta} = q. \quad (1)$$

In einer weiteren Arbeit hat LORENZ<sup>3)</sup> gezeigt, daß die  $A$ -Werte der gebräuchlichen Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{A}{T} + C$$

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung ist das Ergebnis des letzten wissenschaftlichen Briefwechsels, den ich in den ersten Monaten 1929 mit dem heimgegangenen RICHARD LORENZ geführt habe. Das Zahlenmaterial hat er noch gesehen und seine Zustimmung dazu gegeben. W. HERZ.

<sup>2)</sup> R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **138** (1924), 105.

<sup>3)</sup> R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 293.

gleichfalls zu der DÜHRING'schen Konstanten in der einfachen Beziehung

$$\frac{A}{A_1} = q. \quad (2)$$

( $A$  und  $A_1$  sind die Konstanten für 2 Stoffe) stehen, wenn man die Vorsicht gebraucht, ähnliche Substanzen zu vergleichen, weil bei solchen die  $C$ -Werte der Dampfdruckformel nur so geringen Schwankungen unterliegen, daß man sie praktisch als gleich ansehen kann.

Aus den beiden LORENZ'schen Ableitungen ergibt sich, daß — mit der erwähnten Vorsicht —

$$\frac{T}{\theta} = \frac{A}{A_1} = q$$

sein muß, und es ist der Zweck dieser Abhandlung, die Brauchbarkeit dieser Beziehung zu erweisen.

Zunächst seien die Angaben für Metalle angeführt. Als Vergleichssubstanz wurde dabei Silber gewählt, und als zu gleichen Drucken gehörige Temperaturen dienten die Siedepunkte. Letztere konnten den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen werden, während die  $A$ -Werte dem Buche: Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten von J. J. VAN LAAR (S. 311 ff.) entstammen.

$\theta$  für Silber 2323;  $A_1$  für Silber 13150.

	$T$	$A$	$q$ berechnet	
			nach 1	nach 2
Na . . . . .	1351	5429	0,4954	0,4128
K . . . . .	1031	4480 <sup>2)</sup>	0,4437	0,3407 <sup>2)</sup>
Rb . . . . .	969	4060 <sup>2)</sup>	0,4171	0,3087 <sup>2)</sup>
Cs . . . . .	943	3840	0,4059	0,2921
Cu . . . . .	2583	23600	1,112	1,795
Au . . . . .	2883	20760	1,241	1,579
Zn . . . . .	1179	6864	0,5075	0,5220
Cd . . . . .	1039	5977	0,4473	0,4545
Hg . . . . .	630	3167	0,2712	0,2408
Sn . . . . .	2491	18680	1,072	1,421
Pb . . . . .	1903	9521	0,8192	0,7246
Sb . . . . .	1673 <sup>1)</sup>	9888	0,7202	0,7519
Bi . . . . .	1779	9786	0,7658	0,7442

Man sieht, daß die Übereinstimmung der nach beiden Methoden berechneten  $q$ -Werte zum Teil recht befriedigend, zum Teil allerdings auch schlechter ist; jedenfalls aber ist eine gewisse Gleichartigkeit beider Reihen durchaus gewahrt und man ist zu der Aussage

<sup>1)</sup> Mittel.

<sup>2)</sup> Unsicher.



berechtigt, daß die Übereinstimmung wahrscheinlich viel besser sein würde, wenn die Dampfdruckkonstanten und die Siedepunkte durchgehends genauer bekannt wären.

In einer weiteren Zusammenstellung geben wir die entsprechenden Daten für Salze. Als Vergleichsstoff benutzten wir dabei NaCl mit dem Siedepunkte  $1712^{\circ}$  und mit  $A$  gleich 9702. Die Siedepunkte und die  $A$ -Werte sind aus den Abhandlungen von v. WARTENBERG und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> herausgezogen.

	$T$	$A$	$q$ berechnet	
			nach 1	nach 2
NaBr . . . . .	1666	8442	0,9731	0,8701
KCl . . . . .	1690	8862	0,9872	0,9134
KBr . . . . .	1649	8359	0,9632	0,8616
KJ . . . . .	1603	8129	0,9363	0,8379
LiCl . . . . .	1655	8140	0,9667	0,8390
CsCl . . . . .	1576	8184	0,9206	0,8435
RbCl . . . . .	1656	8271	0,9673	0,8525
LiBr . . . . .	1583	7790	0,9247	0,8029
CsBr . . . . .	1573	8042	0,9188	0,8289
RbBr . . . . .	1623	8092	0,9480	0,8341
NaF . . . . .	1968	12385	1,150	1,277
KF . . . . .	1778	9168	1,039	0,9450
LiF . . . . .	1949	12057	1,138	1,243
CsF . . . . .	1524	7593	0,8902	0,7826
RbF . . . . .	1683	8753	0,9847	0,9022
NaJ . . . . .	1573	8096	0,9188	0,8345
LiJ . . . . .	1443	8818	0,8429	0,9089
CsJ . . . . .	1553	8009	0,9071	0,8255
RbJ . . . . .	1578	8096	0,9217	0,8345
AgCl . . . . .	1827	9682	1,067	0,9980
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	1227	6237	0,7167	0,6429
PbBr <sub>2</sub> . . . . .	1189	6165	0,6945	0,6354
PbF <sub>2</sub> . . . . .	1565	8625	0,9141	0,8890
TiCl . . . . .	1079	5493	0,6303	0,5662
TiBr . . . . .	1088	5505	0,6355	0,5674
TiJ . . . . .	1097	5506	0,6408	0,5675
TiF . . . . .	571	5502	0,3335	0,5671
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	1640	4213	0,9579	0,4342
Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	1618	4173	0,9451	0,4301
CuJ . . . . .	1566	4213	0,9147	0,4343

Mit Ausnahme der letzten vier Salze zeigen die nach den beiden Methoden berechneten  $q$ -Werte zweifellos den von LORENZ abgeleiteten Zusammenhang. Die Abweichung der letzten Salze beruht auf der Tatsache, daß bei ihnen die Konstanten  $C$  der Dampfdruckformel nach den Angaben v. WARTENBERG's vollständig von den Werten bei den anderen Salzen abweichen. Während  $C$  bei der

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem. 27 (1921), 162, 568; 28 (1922), 384.

überwiegenden Mehrzahl der Fälle rund 5 beträgt, ist es bei TlF und den Cuprohaloiden davon ganz verschieden.

Das  $A$  der Dampfdruckkurve steht nach VAN LAAR (vgl. sein angeführtes Buch S. 279) in nächster Beziehung zu der VAN DER WAALS'schen Größe  $a_0$ <sup>1)</sup>, indem

$$a_0 = A \cdot v_0 \cdot R$$

ist.

Wir haben diesen Ausdruck zunächst für Metalle zur Anwendung gebracht.  $v_0$  folgt aus den Nullpunktsdichten nach VAN LAAR oder HERZ:

$$v_0 = \frac{M}{d_0},$$

so daß wir (für gewöhnliche Logarithmen) erhalten:

$$a_0 = A \cdot \frac{M}{d_0} 82,07 \cdot 2,303. \quad (3)$$

Wie aus unseren vorhergehenden Feststellungen folgt, kann man die  $A$ -Werte aller Metalle aus ihren Siedepunkten berechnen, wenn der  $A$ -Wert nur eines Metalles nach der Dampfdruckkurve bekannt ist, denn es gilt nach unseren Formeln (1) und (2)

$$\frac{A}{A_1} = \frac{T}{T_1}. \quad (4)$$

Nehmen wir als Vergleichsmetall wieder das Silber mit dem Siedepunkte 2323° und mit  $A$  gleich 13150, so ergeben sich für die Metalle die in der folgenden Tabelle zusammengestellten  $A$ -Werte, aus denen sich nach Gleichung (3) die Größe von  $a_0$  ableiten läßt. Um die Richtigkeit unserer Rechnungen zu prüfen, haben wir diese mit den Daten von  $a_0$  verglichen, die VAN LAAR (Zustandsgleichung S. 312ff.) angibt und die sich auf die direkt aus den Dampfdruckkurven gefolgerten Konstanten  $A$  beziehen. Dabei ist aber zu beachten, daß VAN LAAR unter Bezug auf das Normalvolum  $R = \frac{1}{273,1}$ ,

gesetzt hat, so daß unsere Werte von  $a_0$  durch 22412<sup>2</sup> dividiert werden müssen, um mit den VAN LAAR'schen Angaben vergleichbar zu sein. Alle diese Verhältnisse werden in der folgenden Tabelle dargestellt.

Nach den beiden letzten Spalten stimmen — vielleicht mit Ausnahme des Kupfers — bei den Metallen die von uns erhaltenen Zahlen mit den VAN LAAR'schen so weit überein, daß die Größenordnung durchaus gewahrt ist. Mit einer gewissen Annäherung läßt

<sup>1)</sup> R. LORENZ, Z. physikal. Chem. A 139 (1928), 1.



	$M$	$d$	$A$ nach 4	$a_0$	Um- gerechnet	Nach VAN LAAR
Na . . . .	23,00	1,083	6514	$2,615 \cdot 10^7$	0,0521	0,04515
K . . . .	39,10	1,004	5835	4,295	0,0855	0,07159
Rb . . . .	85,45	1,581	5485	5,603	0,1116	0,08246
Cs. . . .	132,81	2,222	5338	6,030	0,1201	0,09843
Cu . . . .	63,57	8,93	14622	1,967	0,0392	0,0632
Au . . . .	197,2	19,27	16320	3,157	0,0628	0,0799
Zn . . . .	65,38	7,13	6674	1,156	0,0230	0,0237
Cd . . . .	112,41	9,65	5882	1,295	0,0258	0,0293
Hg . . . .	200,61	16,39	3566	0,825	0,0164	0,0167
Sn . . . .	118,70	7,647	14103	4,137	0,0824	0,1143
Pb . . . .	207,10	12,88	10772	3,275	0,0652	0,0658
Sb . . . .	121,76	7,59	9471	2,872	0,0572	0,0669
Bi. . . .	209,00	12,11	10071	3,285	0,0654	0,0785

sich also die VAN DER WAALS'sche Konstante  $a_0$  bei allen Metallen aus dem Siedepunkte berechnen, wenn außerdem noch der Siedepunkt und die Dampfdruckkonstante  $A$  des Silbers bekannt sind.

In analoger Weise haben wir die entsprechenden Berechnungen für Salze durchgeführt. Da bei manchen Salzen die Nullpunktsdichten nicht bekannt sind, haben wir in diesen Fällen die Dichten bei möglichst niedriger Temperatur gebraucht, was zu keinen irgend erheblichen Fehlern Veranlassung gibt. Indem wir als Vergleichsstoff für die Salze das Kochsalz mit  $A$  gleich 9702 und dem Siedepunkt  $1712^\circ$  einführten, konnten wir wiederum für alle anderen Salze die  $A$ -Werte aus den Siedepunkten berechnen. Aus den so erhaltenen  $A$ -Werten folgen die Größen von  $a_0$ . Um auch bei den Salzen die Brauchbarkeit dieses Rechenverfahrens nachzuweisen, haben wir stets noch  $a_0$  aus den direkt nach den Dampfdrucken gefundenen Konstanten  $A$  (vgl. die zweite Tabelle dieser Abhandlung) ermittelt und mit den ersteren  $a_0$ -Werten verglichen.

	$M$	$d$	$A$ nach 4	$a_0$	$a_0$ nach gefundenem $A$
NaBr. .	102,913	3,280	9441	$5,599 \cdot 10^7$	$5,006 \cdot 10^7$
KCl . .	74,561	1,850	9577	7,295	6,751
KBr . .	119,020	2,810	9345	7,481	6,692
KJ . .	166,03	2,996	9084	9,515	8,515
LiCl . .	42,397	1,810	9379	4,153	3,604
CsCl . .	168,27	3,378	9100	8,409	7,705
RbCl . .	120,92	2,552	9385	8,405	7,407
LiBr . .	86,856	3,502	8971	4,205	3,652
CsBr . .	212,73	3,809	8914	9,409	8,489
RbBr . .	165,37	3,277	9198	8,773	7,718
NaF . .	42,00	2,365	11153	3,744	4,157
KF. . .	58,10	2,309	10076	4,792	4,360
LiF . .	25,94	2,180	11045	2,484	2,712

	$M$	$d$	$A$ nach 4	$a_0$	$a_0$ nach gefundenem $A$
CsF . .	151,81	4,402	8637	5,630	4,959
RbF . .	104,45	3,556	9537	5,295	4,859
NaJ . .	149,93	3,314	8914	7,622	6,923
LiJ . .	133,87	4,038	8178	5,124	5,525
CsJ . .	259,74	3,872	8801	11,16	10,15
RbJ . .	212,38	3,465	8943	10,36	9,379
AgCl . .	143,337	5,570	10354	5,036	4,709
PbCl <sub>2</sub> . .	278,12	5,909	6953	6,185	5,548
PbBr <sub>2</sub> . .	367,04	6,676	6738	7,001	6,406
PbF <sub>2</sub> . .	245,21	8,241	8869	4,988	4,851
TlCl . .	239,85	6,965	6115	3,980	3,575
TlBr . .	284,31	7,463	6166	4,440	3,964
TlJ . .	331,32	7,072	6217	5,505	4,876

Ein Vergleich der beiden letzten Kolumnen lehrt, daß sich auch bei den Haloiden  $a_0$  mit einer gewissen Genauigkeit aus den Siedepunkten berechnen läßt, wenn außerdem der Siedepunkt eines anderen ähnlichen Salzes und seine Dampfdruckkonstante  $A$  bekannt sind.

**Frankfurt a. M.**, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

**Breslau**, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den  
18. November 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1929.



## Die Volumänderung bei der Neutralisation. II.

Von J. J. SASLAWSKY und E. G. STANDEL.

Mit einer Figur im Text.

In einer von unseren letzten experimentellen Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir schon gezeigt, daß eine volle Neutralisation von Salpeter-, Essig- und Schwefelsäure mit Kalium und Natrium Alkalilösungen von einer Volumenzunahme begleitet wird. Die Größe dieser Ausdehnung ( $+\Delta V$ ) nimmt anfangs mit der Vergrößerung der Konzentration zu, bei weiterer Zunahme der Konzentration wird umgekehrt allmähliche Verminderung beobachtet. Wir haben also in diesem Falle ein Ausdehnungsmaximum. Die Lösungen von Ammoniak zeigen umgekehrt bei der Neutralisation Kontraktion. Die absolute Größe der Volumverminderung ist ungefähr der Konzentration proportional.

Es war interessant zu untersuchen, ob nicht unsere Beobachtungen nur spezielle Fälle eines allgemeinen Volumänderungsgesetzes bei der Neutralsalzbildung seien? Zur Kontrolle benutzten wir die dazugehörigen neueren Erfahrungsdaten aus der Literatur<sup>2)</sup>; die Größe des spezifischen Gewichtes war von uns in den nötigen Fällen interpoliert. Obwohl diese Daten aus den Arbeiten von verschiedenen Autoren stammen und deswegen, streng gesprochen, nicht völlig vergleichbar sind, bleibt doch das allgemeine Bild richtig, da die Volumänderungen sehr groß sind, viel größer, als die möglichen Erfahrungsfehler.

Im folgenden geben wir die Zahlenwerte wieder, die wir auf solche Weise erhalten haben; sie sind in der Art angeordnet, daß an dem Kopfe jeder Tabelle das Reaktionsschema und die Temperatur  $t_4$  stehen. In der ersten senkrechten Reihe findet man dann die Konzentration  $N$  der gebrauchten Basen- und Säurelösungen, wo  $N$  in

<sup>1)</sup> J. J. SASLAWSKY, E. G. STANDEL u. W. W. TOWAROW, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 241.

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN Phys.-Chem. Tabellen. Vol. I (1923), und International Critical Tables Vol. III (1928).

Grammäquivalenten pro 1 Liter Lösung ausgedrückt ist; in der zweiten spez. Gewicht von N-normaler Alkalilösung; in der dritten spez. Gewicht von N-normaler Säurelösung; in der vierten die Konzentration in Gewichtsprozenten der Salzlösung nach der Neutralisationsbeendigung; in der fünften spez. Gewicht der Salzlösung; in der sechsten das Volumen der Salzlösung, die inzwischen aus der Mischung von 500 cm<sup>3</sup> Alkalilösung und 500 cm<sup>3</sup> Säurelösung nach der Reaktionsbeendigung entstanden war, und endlich in der siebenten  $\Delta V$ , d. h. die als Resultat der Reaktion entstandene Volumänderung (ein hierbei vorgesetztes — bedeutet, daß bei der Neutralisation eine Kontraktion eingetreten ist).

Tabelle 1.



N	Spez. Gew. NaOH	Spez. Gew. HCl	Gew.-% NaCl	Spez. Gew. NaCl	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
1	1,0411	1,0161	2,8417	1,0186	1009,8	9,8
2	1,0803	1,0330	5,5326	1,0380	1018,0	18,0
3	1,1170	1,0495	8,0951	1,0567	1025,1	25,1
4	1,1518	1,0659	10,544	1,0747	1031,8	31,8
5	1,1848	1,0819	12,896	1,0923	1037,6	37,6
6	1,2162	1,0977	15,159	1,1095	1042,8	42,8
7	1,2461	1,1131	17,346	1,1264	1047,2	47,2
8	1,2749	1,1283	19,461	1,1430	1051,3	51,3
9	1,3025	1,1428	21,516	1,1594	1054,6	54,6
10	1,3290	1,1569	23,517	1,1756	1057,3	57,3
11	1,3541	1,1704	25,472	1,1919	1059,0	59,0
11,5	1,3662	1,1771	26,434	1,1999	1059,8	59,8

Tabelle 2.



N	Spez. Gew. NaOH	Spez. Gew. HBr	Gew.-% NaBr	Spez. Gew. NaBr	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
1	1,0411	1,0543	4,9117	1,0373	1010,0	10,0
2	1,0803	1,1097	9,3992	1,0751	1018,5	18,5
3	1,1170	1,1656	13,527	1,1121	1026,3	26,3
4	1,1518	1,2213	17,348	1,1482	1033,4	33,4
5	1,1848	1,2768	20,905	1,1838	1039,7	39,7
6	1,2162	1,3324	24,230	1,2188	1045,5	45,5
7	1,2461	1,3878	27,353	1,2535	1050,6	50,6
8	1,2749	1,4429	30,295	1,2878	1055,2	55,2
9	1,3025	1,4971	33,086	1,3224	1058,5	58,5
10	1,3290	1,5506	35,741	1,3562	1061,6	61,6
11	1,3541	1,6037	38,275	1,3905	1063,6	63,6
11,5	1,3662	1,6303	39,495	1,4071	1064,8	64,8



Tabelle 3.  
 $\text{NaOH} + \text{HJ} \longrightarrow \text{NaJ. } t_4 = 20^\circ.$

N	Spez. Gew. NaOH	Spez. Gew. HJ	Gew.-% NaJ	Spez. Gew. NaJ	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
1	1,0411	1,0986	7,0362	1,0551	1009,7	9,7
2	1,0803	1,1815	13,257	1,1105	1018,4	18,4
3	1,1170	1,2749	18,804	1,1647	1026,8	26,8
4	1,1518	1,3674	23,805	1,2179	1034,2	34,2
5	1,1848	1,4584	28,360	1,2707	1040,1	40,1

Tabelle 4.  
 $\text{NaOH} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{HCOONa. } t_4 = 15^\circ.$

N	Spez. Gew. NaOH	Spez. Gew. HCOOH	Gew.-% HCOONa	Spez. Gew. HCOONa	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
1	1,0426	1,0113	3,3112	1,021	1005,8	5,8
2	1,0822	1,0230	6,4612	1,041	1011,1	11,1
3	1,1191	1,0339	9,4770	1,061	1014,5	14,5
4	1,1540	1,0446	12,373	1,080	1017,9	17,9
5	1,1870	1,0551	15,166	1,098	1021,0	21,0
6	1,2185	1,0650	17,870	1,117	1022,2	22,2
7	1,2486	1,0749	20,489	1,135	1023,6	23,6
8	1,2772	1,0843	23,038	1,153	1024,1	24,1
9	1,3049	1,0937	25,518	1,171	1024,4	24,4
10	1,3314	1,1029	27,938	1,189	1023,9	23,9
11	1,3566	1,1121	30,303	1,206	1023,5	23,5
12	1,3807	1,1208	32,625	1,224	1021,9	21,9
13	1,4038	1,1293	34,903	1,241	1020,6	20,6
14	1,4261	1,1379	37,135	1,259	1018,3	18,3
15	1,4476	1,1463	39,329	1,276	1016,4	16,4

Tabelle 5.  
 $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa. } t_4 = 20^\circ.$

N	Spez. Gew. NaOH	Spez. Gew. CH <sub>3</sub> COOH	Gew.-% CH <sub>3</sub> COONa	Spez. Gew. CH <sub>3</sub> COONa	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
1	1,0411	1,0069	4,0051	1,0186	1005,3	5,3
2	1,0803	1,0151	7,8289	1,0383	1009,1	9,1
3	1,1170	1,0231	11,498	1,0571	1012,2	12,2
4	1,1518	1,0305	15,035	1,0757	1014,4	14,4
5	1,1848	1,0371	18,458	1,0938	1015,7	15,7
6	1,2162	1,0433	21,781	1,1118	1016,1	16,1
7	1,2461	1,0489	25,018	1,1297	1015,7	15,7
7,5	1,2607	1,0514	26,607	1,1385	1015,4	15,4

Tabelle 6.  
 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl. } t_4 = 20^\circ.$

N	Spez. Gew. NH <sub>3</sub>	Spez. Gew. HCl	Gew.-% NH <sub>4</sub> Cl	Spez. Gew. NH <sub>4</sub> Cl	Vol. V cm <sup>3</sup>	$\Delta V$ cm <sup>3</sup>
2	0,9833	1,0330	5,3066	1,0147	993,55	— 6,45
4	0,9690	1,0659	10,516	1,0301	987,71	— 12,29
6	0,9550	1,0977	15,638	1,0447	982,45	— 17,55
8	0,9417	1,1283	20,676	1,0588	977,53	— 22,47
9	0,9349	1,1428	25,175	1,0652	975,26	— 24,74

Tabelle 7.  
 $\text{NH}_3 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOONH}_4. \quad t_4 = 15^\circ.$

N	Spez. Gew. NH <sub>3</sub>	Spez. Gew. HCOOH	Gew.-% HCOONa	Spez. Gew. HCOONa	Vol. V cm <sup>3</sup>	Δ V cm <sup>3</sup>
2	0,9844	1,0230	6,2816	1,0163	987,60	− 12,40
4	0,9703	1,0445	12,517	1,0327	975,51	− 24,49
6	0,9566	1,0650	18,712	1,0487	963,87	− 36,13
8	0,9435	1,0843	24,873	1,0638	953,10	− 46,90
10	0,9307	1,1029	31,004	1,0783	942,97	− 57,03
12	0,9182	1,1208	37,105	1,0920	933,62	− 66,38
14	0,9060	1,1379	43,186	1,1051	924,76	− 75,24
16	0,8936	1,1544	49,256	1,1174	916,41	− 83,59
17,5	0,8851	1,1664	53,782	1,1262	910,79	− 89,21

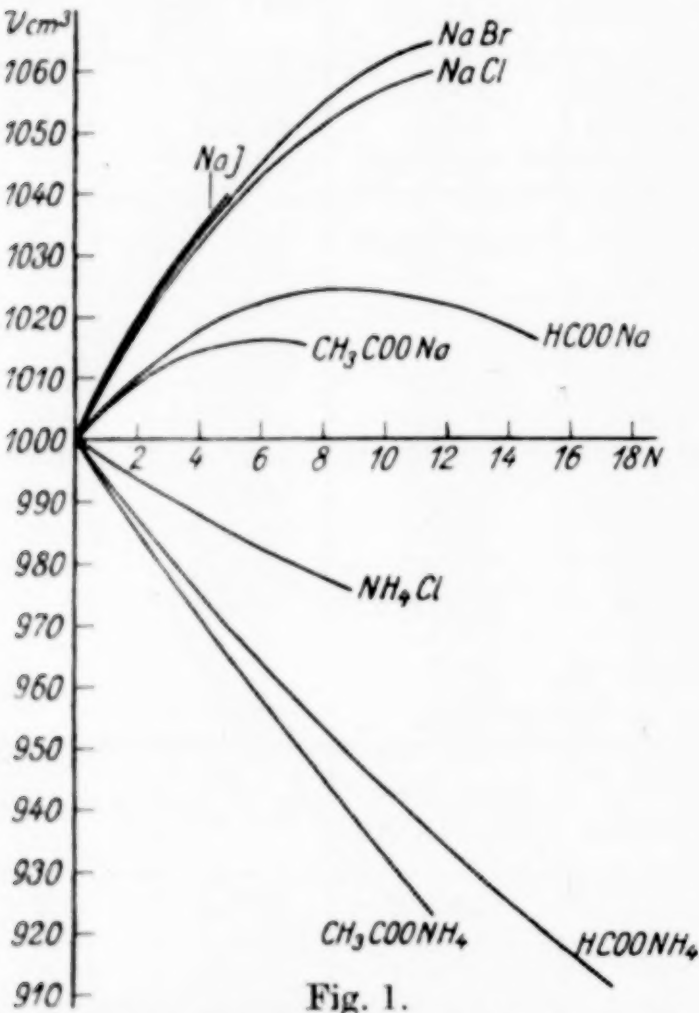


Fig. 1.  
Die Volumänderung bei der Neutralisation.

Die angegebenen Tabellen 1 bis 8 sind durch Diagramm (Fig. 1) illustriert. Auf der Ordinatenachse sind hier die wirklichen Volumen ( $V\text{ cm}^3$ ) der neutralen Salzlösungen angegeben, welche als Resultat der Reaktion zwischen  $500\text{ cm}^3$  Alkalilösung und  $500\text{ cm}^3$  Säurelösung gleicher Konzentration  $N$  entstanden sind. Auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen  $N$  der gebrauchten Basen- und Säurelösungen angegeben.

Tabelle 8.  
 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4. \quad t_4 = 15^\circ.$

N	Spez. Gew. NH <sub>3</sub>	Spez. Gew. CH <sub>3</sub> COOH	Gew.-% CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Spez. Gew. CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Vol. V cm <sup>3</sup>	Δ V cm <sup>3</sup>
2	0,9844	1,0167	7,6844	1,0154	985,37	− 14,63
4	0,9703	1,0326	15,390	1,0309	971,43	− 28,57
6	0,9566	1,0463	23,086	1,0454	957,97	− 42,03
8	0,9435	1,0574	30,811	1,0586	945,08	− 54,92
10	0,9307	1,0660	38,596	1,0708	932,33	− 67,67
11	0,9245	1,0695	42,512	1,0765	926,17	− 73,83
11,5	0,9213	1,0708	44,488	1,0793	922,87	− 77,13



**Zusammenfassung.**

Auf Grund unserer experimentellen Beobachtungen, sowie auch auf Grund des hier angegebenen Materials können wir folgendes feststellen:

1. Die Salzbildung von Kalium und Natrium wird von einer Volumenzunahme begleitet. Die Größe dieser Ausdehnung nimmt anfangs mit der Vergrößerung der Konzentration zu (Ausdehnungsmaximum), bei weiterer Zunahme der Konzentration wird umgekehrt eine allmähliche Verminderung beobachtet.

2. Die Lösungen von Ammoniak zeigen bei der Neutralisation Kontraktion. Die absolute Größe der Volumverminderung ist ungefähr der Konzentration proportional.

3. Bei konstanter Konzentration der Alkalilösung ist die Volumänderungsgröße bei der Neutralisation in einer unzweifelhaften Abhängigkeit von dem Dissoziationsgrade der Säurelösung.

4. Es ist bemerkenswert, daß sowohl Volumenzunahme als auch Volumenverminderung bei der Neutralisation sehr bedeutende Größen erreichen können (von  $-9$  bis zu  $+6,5\%$ ).

**Iwanowo-Wosnessensk**, Kabinet der anorganischen Chemie des Polytechnischen Instituts. 9. Oktober 1929.

Bei der Reaktion eingegangen am 18. Oktober 1929.

## Beiträge zur Kenntnis der Manganite, Manganate und Permanganate.

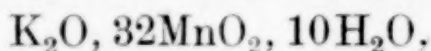
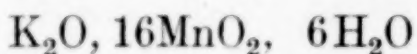
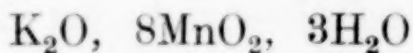
### Kaliummanganite.

#### I. Mitteilung.

Von AL. ST. COCOSINSCHI.

Mit einer Figur im Text.

In seiner Arbeit „Sur les manganites de potasse hydratées“ beschreibt ROUSSEAU<sup>1)</sup> eine Reihe von 3 Kaliummanganiten:



die er durch Erhitzen verschiedener Gemische von Kaliumpermanganat oder Kaliummanganat mit Kaliumchlorid auf Temperaturen von 600—1700° erhielt.

Da diese Manganite trotz ihrer hohen Herstellungstemperatur einen sehr großen Wassergehalt zeigen und ROUSSEAU eine Bindung von Wasser während der Waschungen der bereits hergestellten Körper für ausgeschlossen hält<sup>2)</sup>, andererseits aber anführt, daß der Wassergehalt bei ganz niedrigen Temperaturen (150—200°) verlorenggeht, ist es Aufgabe dieser Mitteilung, im folgenden diese Widersprüche zu beseitigen.

#### Der Wassergehalt der Ausgangssubstanzen.

1. Das Kaliumchlorid spielt die Rolle eines Flußmittels. Es ermöglicht die Zersetzung des Permanganats und Manganats bei niedrigeren Temperaturen als sonst, da es die Zerstörung des sich bildenden Manganitmanganats, das sonst bis gegen 800° beständig ist, erleichtert.

Das verwendete KCl wurde zuerst geschmolzen und in gut verschlossenen Tiegeln aufbewahrt. Vor Gebrauch wurde es vorsichtshalber bei 300° getrocknet.

2. Der Wassergehalt der erwähnten Manganite könnte dem Kaliumpermanganat zuzuschreiben sein, wenn man annimmt, daß

<sup>1)</sup> ROUSSEAU, Compt. rend. Acad. Sc. 114 (1892), 72.

<sup>2)</sup> ROUSSEAU, ibid. 113 (1891), 643.



unser Kaliumpermanganat durch Erhitzen nicht Manganoxyd und Kaliumoxyd, sondern Kaliumhydroxyd freigibt. Im letzteren Falle wäre eine Dosierung des Wassers nicht möglich, da KOH unzersetzt und erst bei höheren Temperaturen flüchtig ist. Die Dosierung des Wassers aus dem Kaliumpermanganat wurde deshalb auf eine Weise vorgenommen, die die Freigabe des Wassergehaltes auch des Kaliumhydroxyds sicherstellt. Deshalb wurde das verwendete  $\text{MnO}_4\text{K}$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre erhitzt und das sich entwickelnde Wasser im  $\text{CaCl}_2$ -Rohr aufgefangen. Dazu gebrauchte ich einen Apparat, der aus Trocknungsvorrichtungen für das eintretende Gas, einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in dem sich das gewogene  $\text{MnO}_4\text{K}$  befand, und dem  $\text{CaCl}_2$ -Rohre zusammengesetzt war. Das Glasrohr und das darin befindliche  $\text{MnO}_4\text{K}$  wurden in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Das  $\text{CaCl}_2$  war vorher mit  $\text{CO}_2$  bis zur Gewichtskonstanz gesättigt worden. Die Versuche erfolgten bei Temperaturen bis  $600^\circ$  und ergaben die in Tabelle I angeführten Werte.

Nebenbei sei erwähnt, daß eine Erhöhung der Temperatur über  $700^\circ$  nicht zulässig ist, da sich im U-Rohre ein schwärzlicher Körper in ganz kleinen Mengen niederschlägt.

Tabelle 1.

Gramm Substanz	Gewicht des U-Rohres	
	vor	nach
	dem Versuche	
0,5998	59,9200	59,9223
0,4963	59,9223	59,9235
0,5771	59,9235	59,9240
0,6027	59,9240	59,9250

Die Gewichts-differenzen sind viel zu klein, um Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  in die Konstitution des Kaliumpermanganats anzunehmen. Da alle Forderungen erfüllt waren, um das möglicherweise vorhandene Wasser zu dosieren, kann das Kaliumpermanganat nicht der Grund des Wassergehaltes der genannten Kaliummanganite sein.

**Die Ausgangssubstanzen unter dem Einflusse der von Rousseau angegebenen Temperaturen.**

Die von ROUSSEAU angegebenen Gemenge wurden in Porzellantiegeln Temperaturen von  $600$ — $1100^\circ$  ausgesetzt. Die Zersetzungen bis  $600^\circ$  ergeben eine Masse, die größtenteils ein Dimanganit von der Form  $2\text{MnO}_2, \text{K}_2\text{O}$  ist und schon von RAMMELSBURG erkannt wurde. Beim Erhöhen der Temperatur erfolgt die Bildung eines

kleinkristallinen Körpers mit aschenfarben-bläulichem Schimmer, der sich in Form eines Ringes ziemlich deutlich an der Wand des Tiegels ansetzt und mit der Masse des Dimanganits in Berührung bleibt.

Der Kaliumgehalt dieser Manganite ist auf analytischem Wege festgestellt worden. Der der jeweiligen Temperatur entsprechende, in der Tabelle angeführte Kaliumgehalt ist das Mittel aus je 30 Analysen. Diese Werte ergeben in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eine gebrochene Gerade, wenn man die geringen Unterschiede zwischen den von der Geraden angegebenen Werten und den durch

Analyse festgestellten nicht in Betracht zieht. Diese Unterschiede sind sehr klein (höchstens 1%) und durch unvermeidliche Analysenfehler und die Schwierigkeit, den kristallinen Körper vom Rest der Masse zu trennen, bedingt.

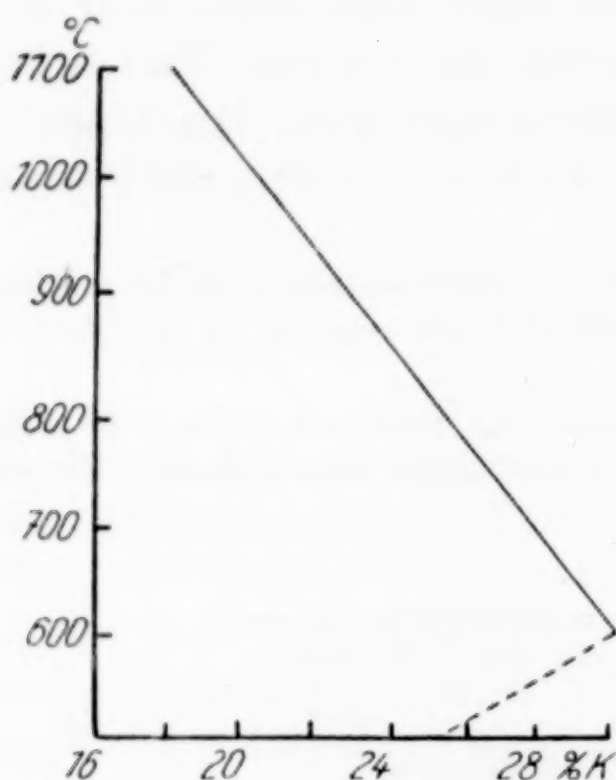


Fig. 1. Kaliumgehalt der Manganite.

Tabelle 2.

Temperatur in °	Kaliumgehalt in %
600	29,21
700	28,09
800	26,28
900	23,79
1000	22,82
1100	18,57

Von 0—600° wächst der Kaliumgehalt, was durch den Sauerstoffverlust des Kaliumpermanganats verursacht wird. Bei 600° hat die Linie einen sehr deutlichen Knick, der die Bildung des Dimanganits anzeigt. Bis zur Temperatur der Weißglut fällt der Kaliumgehalt.

#### Der Wassergehalt der Kaliummanganite.

RAMMELSBERG zeigte<sup>1)</sup>, daß das durch Erhitzen des Kaliumpermanganats hergestellte Kaliumdimanganit beim Waschen mit Wasser bis 21%  $K_2O$  abgibt. MORAWSKI und STINGL erhielten<sup>2)</sup> nach anhaltender Waschung des geglühten Rückstandes eine der von ROUSSEAU später beschriebenen Verbindungen ( $K_2O, 8MnO_2, 3H_2O$ ).

Die bei höheren Temperaturen als 600° erhaltenen kristallinen Körper erleiden beim Waschen mit Wasser Verluste an  $K_2O$ , die von

<sup>1)</sup> RAMMELSBERG, Ber. d. chem. Ges. 8 (1875), 233.

<sup>2)</sup> STINGL u. MORAWSKI, Journ. prakt. Chem. (2) 18 (1878), 93.



der Dauer der Waschungen abhängen. Gleichzeitig geht das KCl in Lösung. Eine gänzliche Entfernung des Kaliumgehaltes der Manganite ist unmöglich, da wahrscheinlich Adsorptionserscheinungen von Alkali an  $\text{MnO}_2$  den schließlich kleinen, aber nicht zu beseitigenden Alkaligehalt bedingen.

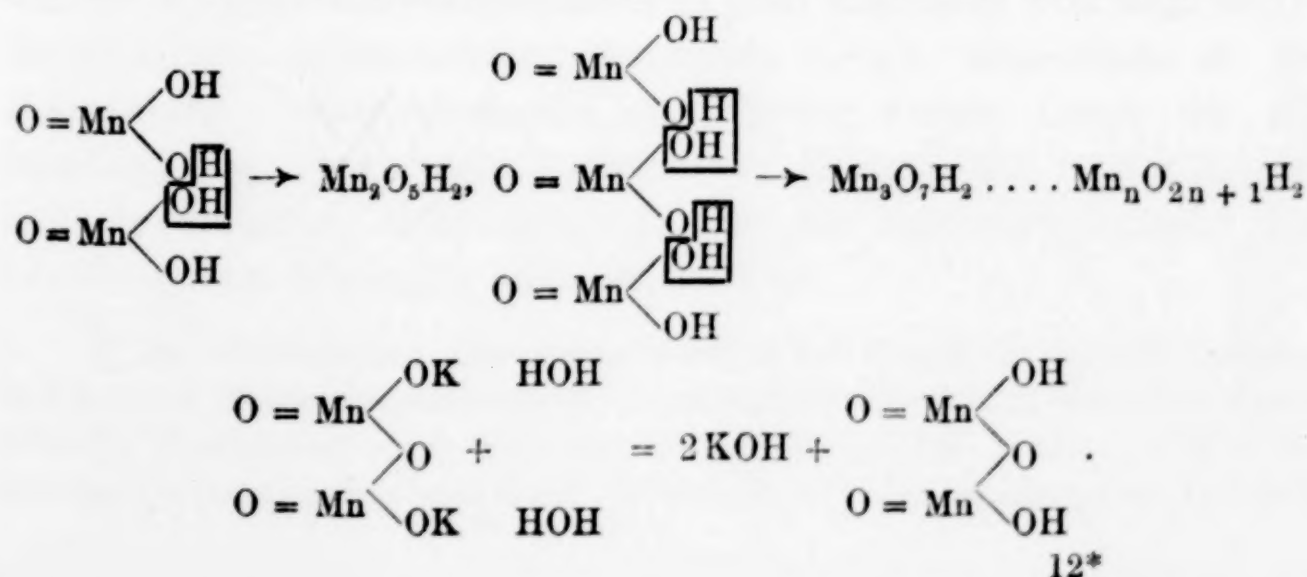
Von den von ROUSSEAU angegebenen Verbindungen ist mit Schwierigkeit auf diese Weise manchmal nur die erste herstellbar.

Das geglühte Gemenge gibt beim Waschen mit Wasser eine im Waschwasser feststellbare Menge  $\text{K}_2\text{O}$  ab. Das geglühte Gemenge wird ins Wasser gebracht und unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach bestimmter Zeit filtriert man und titriert. Der am Filter zurückgebliebene Körper wird in neues Wasser gebracht und dann ebenso verfahren.

Tabelle 3.

Probe Nr.	I (600°)	II (800°)	III (900°)	IV (1000°)	V (1100°)
Gramm Substanz . . . . .	1,359	1,112	0,874	0,993	1,072
I. Waschung 24 Stunden					
$\text{cm}^3 \text{HCl } n/10$ . . . . .	48,3	41,7	36,9	41,5	48,6
II. Waschung 24 Stunden					
$\text{cm}^3 \text{HCl } n/10$ . . . . .	26,1	23,8	16,3	21,3	22,1
entsprechen Gramm KOH.	0,420	0,372	0,305	0,356	0,392
oder Gramm $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,3526	0,3123	0,2560	0,2989	0,3291
Substanzverlust in % . . .	25,95	28,08	29,29	30,10	30,70
Kaliumgehalt der gewasch.					
Substanz . . . . .	9,04	8,91	9,21	7,65	6,73
Wassergehalt der gewasch.					
Substanz . . . . .	7,89	8,20	7,36	7,67	8,91

Wenn man nun annimmt, daß die polymanganigen Säuren, die theoretisch durch Entwässerung von zwei oder mehreren Molekülen manganiger Säure entstehen und eine Serie von  $\text{Mn}_2\text{O}_5\text{H}_2$  bis  $\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}_2$  bilden, existenzfähig sind, so ist es nicht ausgeschlossen, daß äquivalentes  $\text{H}_2\text{O}$  an Stelle des gelösten  $\text{K}_2\text{O}$  tritt.



Die gewaschenen Körper verlieren ihr Wasser erst bei 150—200°, was für das Vorhandensein nicht gewöhnlich gebundenen Wassers zu sprechen scheint. Die von ROUSSEAU und RAMMELSBURG erhaltenen Körper wären somit als Gemenge solcher polymanganiger Säuren mit ihren Salzen anzusprechen.

Auf alle Fälle steht nunmehr fest, daß die von ROUSSEAU beschriebenen Kaliummanganite mit Wassergehalt ihr Konstitutionswasser erst nach ihrer Herstellung erhalten und es erst während ihrer Waschung mit Wasser gebunden haben. Dies ist auch der Grund, daß sie es bei niedrigeren als ihren Herstellungstemperaturen verlieren.

Für das rege Interesse und die mir erteilte Unterstützung bei dieser Arbeit sei meinem Lehrer, Herrn Prof. COSTEANU, auch an dieser Stelle gedankt.

**Cernauti**, *Anorganisch-chemisches Institut der Universität.*

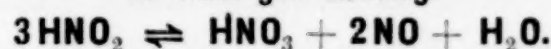
Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1929.



## Zur Kenntnis der Salpetersäure.

### V. Über die Einwirkung des Stickoxydes auf Salpetersäure bis zur Erreichung des Gleichgewichtes.

- a) Das System ansteigend bis zu 1 n-Salpetersäuregleichgewichtskonzentration in wäßriger Lösung.



Von ALFONS KLEMENC und ERICH HAYEK.

Mit 7 Figuren im Text.

Über das im Titel genannte System ist eine Untersuchung unternommen worden ausgehend von einer 0,02 n-Salpetersäure bis zur absoluten. Sie hatte das Ziel im Auge, die vielfachen Gleichgewichte, die sich in dem System einstellen, möglichst aufzudecken, und so zum Verhalten der Salpetersäure im allgemeinen etwas beizutragen. In dieser Richtung betrachtet bietet das genannte System nicht nur rein theoretisches Interesse, sondern soll auch in chemisch-technischer Richtung bei Verfolgung spezieller Fragen Anhaltspunkte liefern. Die Salpetersäure, welcher ja in dieser Hinsicht viel Beachtung zukommen muß, ist vielfach noch nicht genügend in physikalisch-chemischer Richtung untersucht und meist liegen nur qualitative Aussagen vor.

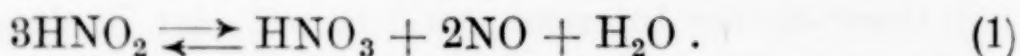
In der vorliegenden Arbeit möge der erste Teil dieser Untersuchungen mitgeteilt werden, und zwar wie angegeben, das System bis zu einer Salpetersäuregleichgewichtskonzentration von etwa 1 n. Die Trennung ist deshalb vielleicht zu empfehlen, weil das verdünnte und das konzentriertere System sich chemisch durch größenordnungsmäßige Konzentrationsdifferenzen in dem Auftreten von bestimmten Molekelarten unterscheiden, demzufolge auch theoretisch in der Behandlung Verschiedenheiten aufweisen. Ferner bietet die Behandlung des verdünnten Systems ein Beispiel, die in der letzten Zeit entwickelten Gesichtspunkte für die thermodynamische Behandlung von Lösungen anzuwenden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die theoretischen Ausführungen haben zur Grundlage G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamic etc.*, Mc Grow Hill, New York 1922 bzw. die treffliche deutsche Übersetzung von O. REDLICH, Springer, Wien 1927, in dieser Abhandlung kurz als *Thermodynamik* bezeichnet, auf welche sich die Seitenangaben beziehen.

Um das Ziel erreichbar zu machen, waren Vorarbeiten rein analytischer Natur zu leisten und im diesbezüglichen Abschnitte werden die Ergebnisse mitgeteilt, ohne auf besondere Einzelheiten einzugehen. Es soll daher diese Arbeit auch ein Beitrag sein, zur Lösung von analytischen Fragen in dem komplizierten System von Salpetersäure und deren Zersetzungsprodukten.

Es war uns bei den Untersuchungen sehr daran gelegen, analytisch das System soweit zu erfassen und klarzulegen, als möglich. Wir befanden uns hier in der Lage, von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend zu sehen, wie weit uns die Analyse Hilfe leisten kann. Alle unsere theoretischen Ergebnisse über das Vorhandensein von bestimmten Molekelarten bleiben so lange hypothetisch, so lange es nicht gelingt, sie auch analytisch zu erfassen. Deshalb soll es nie an Versuchen fehlen, analytisch dort vorzugehen, wo vorerst diesbezüglich nur theoretische Schlußfolgerungen möglich waren, die analytische Chemie wird dabei immer gewinnen und imstande sein, Neues aufzufinden.

Die grundlegende Gleichung, nach welcher wir das Gleichgewicht untersuchen wollen, ist die alte, schon von BERZELIUS aufgestellte Zersetzungsgleichung der salpetrigen Säure



Daß diese Reaktion auch umkehrbar ist, demnach die Einwirkung von Stickoxyd auf Salpetersäure salpetrige Säure liefert, ist ebenfalls schon lange bekannt (1). Auch die Einstellung zu einem Gleichgewicht ist bereits in dem genannten Lehrbuch (1) (GRAHAM-OTTO, 1863) ausgesprochen. Es heißt dort: „Dem Zerfallen der Säure in Salpetersäurehydrat und Stickoxyd wird durch die Wirkung des Stickstoffoxydes auf Salpetersäure ein Ziel gesteckt.“ Zum Studium dieses Gleichgewichtes kann man wohl nur von Salpetersäure ausgehen und mit Stickoxyd reduzieren. Man hat nur in wenigen Fällen die Zersetzung der salpetrigen Säure selbst herangezogen. SSAPOSCHNIKOFF hat sich in zwei Arbeiten (2) mit diesem Gleichgewicht befaßt. In der einen wird die Zersetzung der salpetrigen Säure in einer Stickoxydatmosphäre, in der zweiten die Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd studiert. Es wird hier bereits der autokatalytische Charakter dieser Reaktion aufgedeckt und die Beobachtungen in Kurven dargestellt. Dieses Verhalten ist dann später von ABEL und HARASTY (3) noch einmal genau untersucht worden. Ohne irgendwelche durchgreifende Er-



gebnisse zu beabsichtigen, beschäftigen sich mit diesem Gleichgewicht VELEY (4), BRINER und DURAND (5), ferner auch RIDEAL (6). Einer Komplikation der Gleichgewichtseinstellung entgehen LEWIS und EDGAR (7), welche sie an einer etwa 0,1 n-Salpetersäure studierten. Mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, welche in dem Maße, als die Reduktion der Salpetersäure fortschreitet, abnimmt, wird die Erreichung des Gleichgewichts festgestellt und die Konzentration der Gleichgewichtsdaten bei diesem bestimmt. Es wird nur die eine Konzentration untersucht, denn schon bei einer 0,2 n-Salpetersäure bemerkten sie eine Änderung der für 0,1 n gültigen Konstante und erhalten damit dasselbe Ergebnis wie SSAPOSCHNIKOFF.

In einer ausgedehnteren Arbeit befassen sich BURDICK und FREED (8) mit dem Gleichgewicht, untersuchen es jedoch nur in konzentrierteren Lösungen, und zwar von 6—58 Gewichtsprozent  $\text{HNO}_3$ , in welchen Systemen noch die in der Gasphase vorhandene Konzentration von Stickstoffdioxid bestimmbar ist. Der Vorgang zur Gleichgewichtsbestimmung bestand darin, die getrennten Gleichgewichte  $\text{NO}/(\text{NO}_2)^3$  und  $(\text{HNO}_3)^2/\text{H}_2\text{O}$  festzustellen. Auch die Untersuchung von FOERSTER und KOCH (9) steht mit dem angezogenen Gleichgewicht im Zusammenhang.

In der ganz letzten Zeit befaßt sich eine Arbeit von KLEMENC und KLIMA (10) indirekt mit diesem Gleichgewicht, in welcher die ganz einzig dastehende katalytische Natur desselben festgestellt werden konnte. Ferner gehören in diese Reihe die schönen Untersuchungen von ABEL und seinen Schülern (11) über die Kinetik des Zerfalls der salpetrigen Säure, welche zu einer Gleichgewichtsbestimmung der Reaktion 1 führten.

Mit Vorstehendem haben wir nur die besonderen Arbeiten auf diesem Gebiete gestreift. Qualitative Angaben über das System sind noch vielfach in der chemischen Literatur aufzufinden, weitere folgen noch unten.

### Experimentelles.

Der eingeschlagene Weg, das Gleichgewicht zu erreichen, war in der ersten Zeit dieser Untersuchungen bei Salpetersäurekonzentrationen bis etwa 4 n der, daß man in geeigneten Apparaten und mit entsprechenden Vorkehrungen Stickoxyd durch diese durchperlen ließ, und die Einstellung des Gleichgewichts durch ständige Messung der elektrischen Leitfähigkeit feststellte. Da das verwendete Gas immer Stickstoff enthielt, ist auch die Konstanz in der Zusammen-

setzung des ein- und austretenden Stickoxydgases ein Zeichen für die Erreichung des Gleichgewichts in der Lösung. Zuweilen wurde auch die Unveränderlichkeit des Permanganattiters in den von Zeit zu Zeit gezogenen Proben als Kriterium für die Gleichgewichtseinstellung verwendet. Mit zwei Apparaten, welche diese Arbeitsweise ohne Störung des Gleichgewichts gestatteten, sind eine Anzahl von Messungen ausgeführt worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Methode des Durchleitens von Stickoxydgas nur bis etwa 2n-Salpetersäure höchstens verwendbar ist und spätere, noch genauere Messungen zeigten, daß diese Methode bei allen Konzentrationen keine Genauigkeit zuläßt, weil anscheinend der salpetrigen Säure ein kleiner, aber immerhin schon merklicher, Dampfdruck zukommt, welche demnach durch das Stickoxyd weggeführt wird. Bei höheren Konzentrationen bildet sich Stickstoffdioxyd oder Stickstofftrioxyd in der Salpetersäure, welches durch das ein- und austretende Stickoxyd noch stärker mitgenommen wird, so daß eine Konstanz der Gaszusammensetzung und der Lösung nicht mehr scharf zu erreichen ist. Es haben sich auch andere Ungenauigkeiten bei der Probeentnahme ergeben.

Es mußte zur Konstruktion eines dritten Apparates geschritten werden, bei dem die vielen vorher gesammelten Erfahrungen (ganz besonders bei den Analysen) verwertet werden konnten, bei dem aber prinzipiell mit einer stehenden NO-Gasatmosphäre zu arbeiten war. Der Apparat mußte so gebaut sein, daß einmal Gleichgewichtseinstellung sicher in nicht zu langer Zeit erreichbar war und ferner eine Probeentnahme aus dem Gas und der Flüssigkeitsphase ohne Störung des zwischen den beiden erreichten Gleichgewichts möglich sei. Die vielen in Betracht zu ziehenden, nicht unwesentlichen weiteren Bedingungen führten zu dem im folgenden zu beschreibenden endgültigen Apparat (Fig. 1).

Er besteht aus einem Gefäß *A*, Inhalt 2300 ccm von der Form eines Erlenmeyerkolbens, welcher sich nach oben in 4 (1, 2, 3, 4) Pipetten à 10 ccm (deren Inhalt mehrfach und zu verschiedenen Zeiten geeicht und geprüft wurde) verengt, durch den Holzdeckel *H* hindurchtritt und außerhalb dessen in eine durch den Hahn *a* absperrbare, mit Schliff *k* versehene 2 mm-Capillare ausläuft. *N* ist die Gaseinleitungsröhre, welche nicht ganz bis zum Boden des Kolbens *A* reicht. Am Boden des Gefäßes sind zwei Platinelektroden *e*<sub>1</sub> und *e*<sub>2</sub> und oben nach der vierten Pipette 4 noch eine dritte Platinelektrode *e*<sub>3</sub> eingeschmolzen. Alle drei sind mit den Röhren *l*<sub>1</sub>, *l*<sub>2</sub> und *r* durch den Deckel *H* nach außen verbunden. Die ersten zwei dienen



als Zuführung zu den Platinelektroden für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, die letzte zur Platinelektrode  $e_3$  für die Potentialmessung. Das in der Zeichnung schraffiert Angedeutete ist eine metallische Verfestigung des Apparates an dem abhebbaren

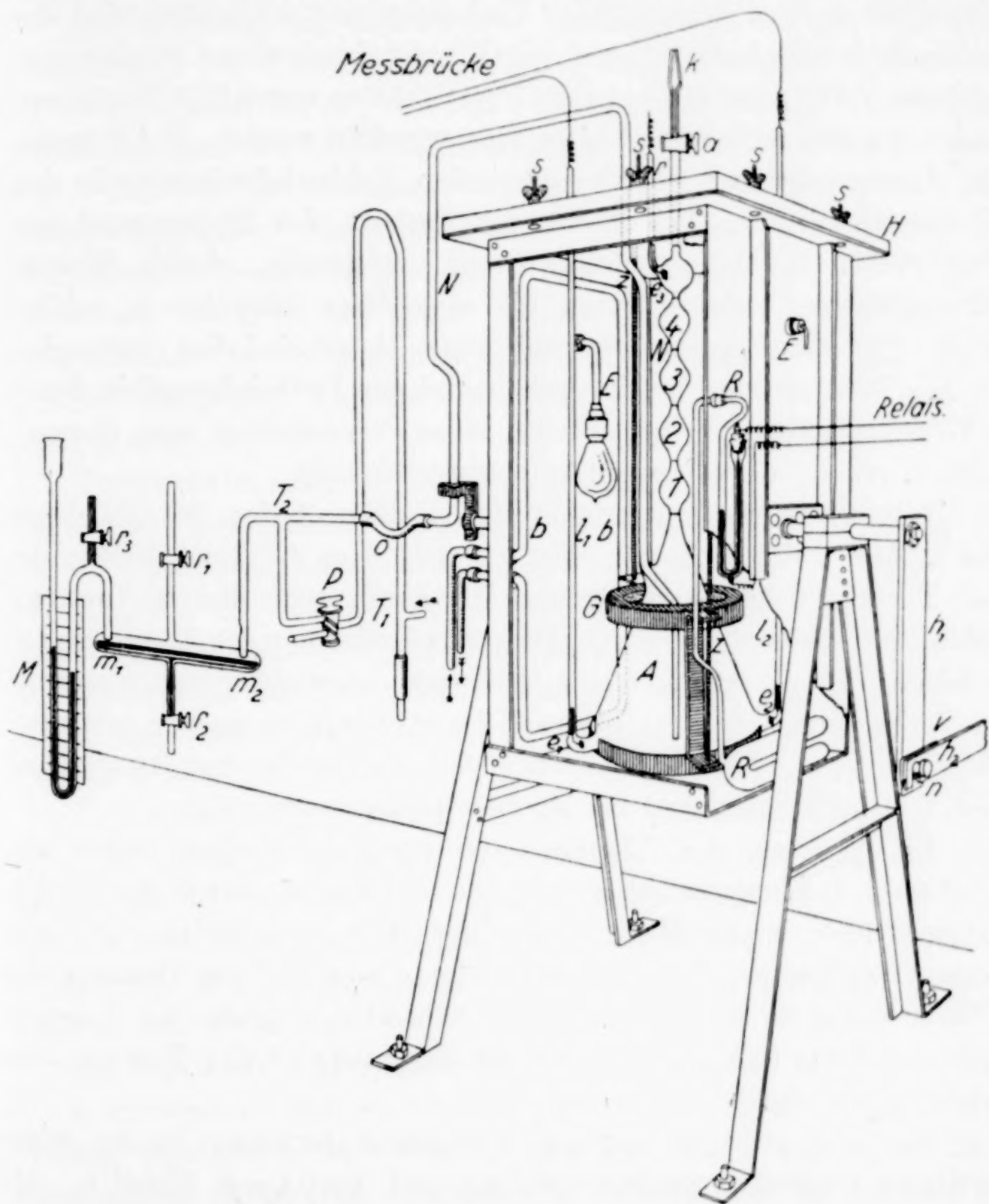


Fig. 1.

dicken Eichenholzdeckel  $H$ , bestehend aus den starken Eisenstangen  $z$  und den Zinkblechringen  $G$ .

Der Thermostatenkasten besteht aus starkem Zinkblech, die vordere und hintere Seite besteht aus dickem Spiegelglas, so daß der Thermostat vollkommen durchsichtig ist. Er ist mit Wasser

gefüllt, welches durch eingeblasene Luft gerührt wird, die durch einen versteiften Gummischlauch am Boden des Thermostaten eintritt. Dieser Gummischlauch wird durch eine Öffnung eingeführt, die am Eichenholzdeckel *H* angebracht ist und durch die auch das Wasser eingefüllt werden kann. Beim Umkehren des Apparates wird der Schlauch vorher entfernt und die Öffnung durch einen Stopfen verschlossen. Die Ausmessungen des Thermostaten waren  $30 \times 30 \times 60$  cm, er konnte also mit etwa 50 Liter Wasser gefüllt werden. Bei *E* treten die Ansätze der zur Heizung dienenden Kohlenfadenlampen in den Thermostatenraum, bei *R* ist der Austritt des Thermoregulators angebracht. Kühlung erfolgt, wenn notwendig, durch Wasserleitungswasser, welches durch die eingelötete Bleiröhre *b* geführt wird. Der Glasapparat wird mit dem Holzdeckel fest verbunden in den Thermostaten hineingegeben und der Deckel daraufhin durch 8 Flügelschrauben *S* wasserdicht unter Verwendung von Gummidichtungen an den Thermostaten festgeschraubt.

Wie schon erwähnt, tritt in den Kolben *A* das NO-Gas durch die 10 mm weite Röhre *N*, diese ist mit dem NO-Gasbehälter, der bei  $T_1$  angeschlossen zu denken ist, durch sehr dicken Vakuumschlauch *o* verbunden. Dies muß in der Drehachse des Thermostaten erfolgen. Die Röhre ist auch mit dem Quecksilbermanometer *M* in Verbindung, das den Gasdruck im Apparat zu messen gestattet. Es sind  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $r$  und  $r_2$  Vorrichtungen, welche für eine Reinhaltung des Quecksilbermeniskus im Manometer notwendig sind.

Die Heizung des Thermostaten erfolgt elektrisch durch ein oder zwei Kohlenfadenlampen *E*, die Regulierung durch den Regulator *R* über Quecksilberkontakte mit Hilfe eines Relais. Die Ablesung der Temperatur erfolgte an einem auch bei der Drehung des Thermostaten in derselben Lage zu bleibenden, abgekürzten Thermometer, Teilung in  $\frac{1}{10}$  Grade. (In der Zeichnung ist das Thermometer nicht angedeutet.)

Wie man sieht, ist der ganze Thermostatenkasten in der Mitte in einem Lager beweglich eingehängt und wird durch Hebel  $h_1$ , die Pleuelstange  $h_2$  über die Nabe *n* in eine langsame pendelnde Bewegung gebracht. Dies wird durch eine exzentrische Scheibe erreicht, welche ein Elektromotor antreibt. Es wird dadurch die im Kolben befindliche Salpetersäure mit dem durch *N* eintretenden NO-Gas bis zur Erreichung des Gleichgewichts geschüttelt. Ist dies der Fall, so wird nach Lösung der Verbindung mit der Pleuelstange, mit einem Hebel (in der Zeichnung nicht enthalten), welcher fest



mit dem Thermostatenkasten verbunden ist, dieser um  $180^\circ$  gedreht und durch einen Bolzen in dieser Lage befestigt. Es rinnt die Gleichgewichtssäure in die Pipetten 1, 2, 3, 4 und kann beim Schliff *k* entnommen werden.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte vor der Umkehrung des Thermostaten. Da wenig Flüssigkeit vorhanden ist, so muß sehr streng darauf gesehen werden, daß die Flüssigkeitshöhen über den beiden Elektroden immer gleich bei der Messung sind. Um dies zu erreichen, war auf dem festen Eichentisch des ganzen Apparates eine Metallscheibe mit einem eingravierten Kreuz eingelassen, auf dessen Mittelpunkt ein Senkblei auf feiner Schnur, die am Thermostatenkasten passend befestigt werden konnte, einspielte. (In der Zeichnung ebenfalls nicht enthalten.)

Potentialmessung. Bei der umgekehrten Lage des Thermostaten wird es auch möglich, die Potentialbestimmung der Gleichgewichtslösung auszuführen. Es taucht dabei immer die Platinelektrode  $e_3$  in die Lösung, die Ableitung geht durch die Röhre *r* und die Flüssigkeitsverbindung erfolgt durch das dabei noch gefüllte Schliffende der Pipette *k* über den Hahn *a*.

Die Bestimmung der Dichte der Gleichgewichtslösung. Wenn der Thermostatenkasten umgekehrt ist, so füllt die Gleichgewichtslösung nicht nur die Pipetten vollständig, sondern es bleibt noch eine beträchtliche Menge übrig, von dieser wird ein Teil zur Dichtebestimmung verwendet.

Es wurde ein Pyknometer mit Glasstöpsel von nebenstehender Form verwendet. Der relativ enge und lange Hals *h* war mit einer Teilung versehen (1 Teilstrich = 0,01 cm), welche mit Quecksilber ausgemessen worden ist. Gesamtinhalt 10 cm<sup>3</sup>. Das Pyknometer ist vor dem Einlassen der Lösung mit Kohlendioxyd gefüllt worden. Ist die Gleichgewichtslösung in dasselbe eingeflossen, so wurde das Pyknometer rasch geschlossen und die Stellung an der Teilung sofort abgelesen.

Die angegebenen Dichten *d* geben mithin die Dichte der Gleichgewichtslösung bei der Versuchstemperatur, bezogen auf Wasser, bei  $4^\circ\text{C}$  an.

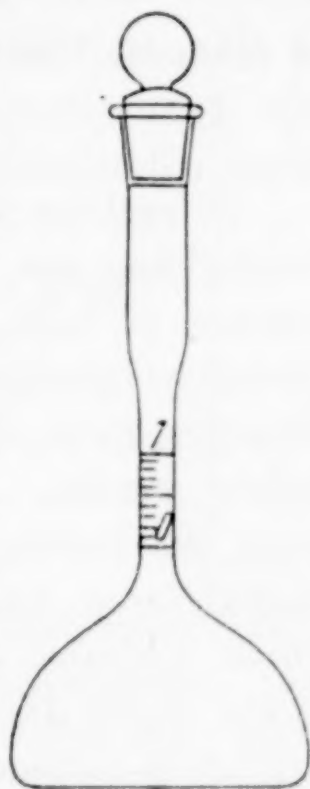


Fig. 2.

Die zur Verwendung gelangte Salpetersäure war die gewöhnliche konzentrierte des Handels und wurde vor der sorgfältigen Verdünnung in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat im Vakuum destilliert.

Das Stickoxyd wurde in der bekannten Weise aus Ferrochlorid-Salzsäure und Nitrit hergestellt und in Gasometern über Wasser gesammelt. Bei der Gewinnung des Gases ist absichtlich nicht viel Sorgfalt angewendet worden, so daß es immer mit mehr oder weniger Stickstoff aus der Luft stammend verunreinigt war. Es lag uns nämlich daran, in den einzelnen Versuchen den  $p_{\text{NO}}$ -Druck soweit es ging, zu variieren.

### Analytisches.

Betrachten wir allgemein die Reaktionen, welche sich bei der Einwirkung von Salpetersäure und Stickoxyd aufeinander abspielen werden, so weiß man aus experimentellen Untersuchungen, daß ein Gleichgewichtssystem resultiert, in welchem wir Gleichgewichte zwischen zwei-, drei-, vier- und fünfwertigem Stickstoff zu erwarten haben werden. Um diese Gleichgewichte aufzudecken und ihre Lage zu bestimmen, müssen die Konzentrationen der einzelnen Molekelarten, die diesen Wertigkeiten entsprechen, bestimmt werden. Diese Aufgabe können wir analytisch in keinem Falle allgemein direkt lösen, denn wir treffen hier mit der besonderen Eigenart der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zusammen, die Gleichgewichte sehr rasch einzustellen. Es bleiben unter gewissen Bedingungen nur physikalische Methoden zur Verfügung, welche aber sehr umständlich sind und für das betrachtete System kaum von Wert sein dürften, wenn nicht vorher die analytische Festlegung und Bestimmung genau bekannt ist, dieses ist ja immer die erste gründlich zu lösende Aufgabe.

Das in seinem Gleichgewichtszustand komplex zusammengesetzte System kann man nur durch sein verschiedenes analytisches und physikalisches Verhalten als ganzes und die sich hieraus ergebende Folge von Gleichungen erfassen, deren Zahl gleich der Anzahl der vorhandenen Molekelarten sein muß. Ist die Zahl der unmittelbar sich ergebenden Gleichungen zu klein, so kann man durch plausible Annahmen und Zugrundelegung thermodynamischer Überlegungen in der Beschreibung des Systems meist noch etwas weiterkommen.

In dem hier betrachteten System haben wir im allgemeinen Fall die folgenden Molekelarten nachdem uns bisher geläufigen Verhalten der Stickstoffsauerstoffverbindungen im Gleichgewicht zu erwarten:



	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Konzentration in der Lösung Mol/Liter	$a$	$b$	$c$	$r$	$s$	$t$	
im Gas	$p_{\text{HNO}_3}$	$p_{\text{HNO}_2}$	$p_{\text{NO}}$	$p_{\text{NO}_2}$	$(p_{\text{N}_2\text{O}_3})$	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$p_{\text{N}_2}$ $p_{\text{H}_2\text{O}}$

Das rein analytische Verhalten der flüssigen Phase des Systems läßt sich durch die folgenden drei Gleichungen darstellen:

$$\left. \begin{array}{l} 1. A = a + b + c + r + 2s + 2t. \\ 2. B = a + \frac{1}{2}r + t. \\ 3. D = 2b + 3c + r + 4s + 2t. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Die Zusammensetzung der gasförmigen Phase ist durch die zu bestimmenden Gleichungen gegeben, wenn wir vorderhand von einem Dampfdruck der salpetrigen Säure und des Stickstofftrioxyds absehen.

$$\left. \begin{array}{l} 4. p_{\text{NO}} + p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{HNO}_3} = P - (p_{\text{H}_2\text{O}}). \\ 5. (p_{\text{NO}} + p_{\text{N}_2}) : (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}) = \alpha : \beta. \\ 6. (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}) : p_{\text{HNO}_3} = \beta : \gamma. \\ 7. \alpha + \beta + \gamma = 1. \\ 8. \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = k_{\text{N}}. \end{array} \right\} \quad (3)$$

In der vorliegenden Abhandlung wird ein Salpetersäurestickoxydgleichgewichtssystem behandelt, in welchem die Salpetersäure nur eine Konzentration bis höchstens  $\frac{1}{10}$ -n. hat, so daß sich diese Gleichungen hier wesentlich vereinfachen. Wie die experimentelle Untersuchung gezeigt hat, sind bei der  $\frac{1}{10}$ -n Salpetersäure die Molekelarten  $r$ ,  $s$ ,  $t$  in einer noch vollkommen zu vernachlässigenden Konzentration vorhanden und wir finden dann für diese Lösung

$$\left. \begin{array}{l} 1. A = a + b + c \\ 2. B = a \\ 3. D = 3c + 2b \end{array} \right\} \quad (4)$$

und für die Gasphase

$$\left. \begin{array}{l} 4. (P - p_{\text{H}_2\text{O}}) = p_{\text{NO}} + p_{\text{N}_2}. \\ 5. \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NO}}} = \alpha'. \end{array} \right\} \quad (5)$$

mit Vernachlässigung eines eventuell vorhandenen  $p_{\text{HNO}_3}$ -Druckes.

1. Die  $A$ -Bestimmung. Diese stellt die Bestimmung des Gesamtstickstoffs dar. Die Probeentnahme erfolgte so, daß bis zur obersten Marke von 1 die überschüssige Lösung durch den Hahn  $a$  abfließen gelassen wurde. (Siehe bei Dichtebestimmung.) Es wurde

dann der Schliffansatz an  $k$  befestigt und die Lösung in eine 200 cm<sup>3</sup> fassende Reagenzflasche, die mit etwa 50 cm<sup>3</sup> reinsten 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt war, einfließen gelassen. Der Schliffansatz ragte dabei vollkommen bis zum Boden, so daß ein Entweichen von Stickoxyd ausgeschlossen war. Die Oxydation geht in saurer Lösung praktisch momentan vor sich, in alkalischer Lösung tritt sie nicht ein. Dann wurde die Flasche mit dem Glasstöpsel geschlossen und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lösung mit titrierter Lauge alkalisch gemacht, durch Kochen das Wasserstoffsuperoxyd zerstört und nach Zusatz von Phenolphthalein der Überschuß zurücktitriert.

Bevor diese Analyse als entsprechend angenommen worden ist, wurde sie kontrolliert und zwar derart, daß in aliquoten Teilen der Gesamtstickstoff einmal nach der eben beschriebenen azidimetrischen Methode bestimmt worden ist, dann aber auch mit Hilfe des Nitrometers. Es zeigte sich in der Hand von drei verschiedenen Mitarbeitern in weit über hundert einzelnen Analysen, daß der azidimetrische Stickstoffwert immer etwas höher war als der nitrometrisch gefundene und zwar ist diese merkwürdige Erscheinung bei allen Konzentrationen beobachtet worden. Da die Nitrometerbestimmung zweifellos einige schwer zu umgehende Fehlerquellen enthält, wurden diese auf das sorgfältigste untersucht (Eichung mit reinstem Kaliumnitrat, wobei die Unsicherheit der Korrektur für die Löslichkeit der Stickoxyds in der Schwefelsäurelösung herausfällt). Schüttelung mit Quecksilber und Abmessung des Gases geschah in getrennten Gefäßen. Es wurden sämtliche Bedingungen gleich eingehalten, so wie bei der Eichung vorgegangen, aber die Einseitigkeit des Fehlers blieb vollkommen erhalten. Der Unterschied zwischen dem azidimetrischen und nitrometrischen Stickstoffwert beträgt durchschnittlich + 0,7%. Wir wollen die hier vorliegenden Verhältnisse einer besonderen Abhandlung vorbehalten. Nachdem dieser Fehler erkannt worden ist, wurde meist nur mehr noch der azidimetrische Wert bestimmt, der aber hier auch nicht weiter verwendet wird. Sind  $L_1$  cm<sup>3</sup>  $N_L$ -normaler Lauge verbraucht worden, so ist in Molen/Liter

$$A = \frac{L_1 N_L}{\text{Pipette } 1} , \quad (6)$$

die relative Genauigkeit dieser Messung wird  $A \pm 0,3$  bis  $0,4\%$  betragen.



2. Die *B*-Bestimmung. Diese liefert die Salpetersäurekonzentration. Die Probeentnahme erfolgt mit einem passend hergestellten Kolben, dessen Form in der Fig. 3 dargestellt ist.

In diesen  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Kolben *A* werden  $30\text{ cm}^3$  Wasser hineingegeben und mit Hilfe des Ansatzes längere Zeit luftfreies Kohlendioxyd durch dasselbe geleitet. Man kühlt dann, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, unter Null Grad ab, so daß ein Teil des Wassers im Kolben gefriert, stellt den Gasstrom ab und evakuiert das Gefäß teilweise. Mit Hilfe des Schliffansatzes, der auf *S* ebenfalls eingeschliffen ist, setzt man nun den Kolben an den Schliff *k* des Gleichgewichtsapparates. Doch bevor man die Probe einfließen läßt, füllt man in die Tulpe über dem Schliff *S* bis hinauf mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser. Nun läßt man den Inhalt der Pipette 2 einfließen, schließt die beiden Hähne, entfernt den Kolben vom Apparat und spült Schliffansatz und Tulpe mit dem schon bereits vorhandenen Wasser aus. Es geht auf diese Weise nichts von der Probe verloren. Es ist noch genügend Vakuum vorhanden, um nun konzentrierte reinste Ammoncarbonatlösung einfließen zu lassen, und zwar langsam, bis zur Erreichung eines Überschusses. Es hat sich in besonderen Untersuchungen gezeigt, daß die absolute Menge zugefügten Ammoniumcarbonats das Resultat

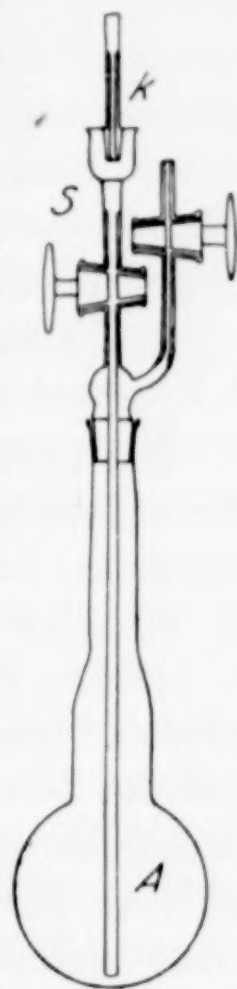


Fig. 3.

nicht beeinflußt. Durch das entweichende Kohlendioxyd wird der Stickstoff ausgetrieben, ohne daß dabei die Lösung oxydiert werden könnte. Man evakuiert nun den Kolben nach Entfernung des Tulpenansatzes und Anstecken an die Vorrichtung, welche in Fig. 4 angedeutet ist und deren Funktion ohne weiteres verständlich sein wird. Dann erwärmt man und dampft im Vakuum bis zur Trockne ein. Die Temperatur des Bades läßt man auf  $60^\circ$  stehen. Es entweicht das restliche Stickoxydgas und ein Teil des Nitrites wird dabei ebenfalls zersetzt. In einem aliquoten Teil wird der restliche Stickstoff-

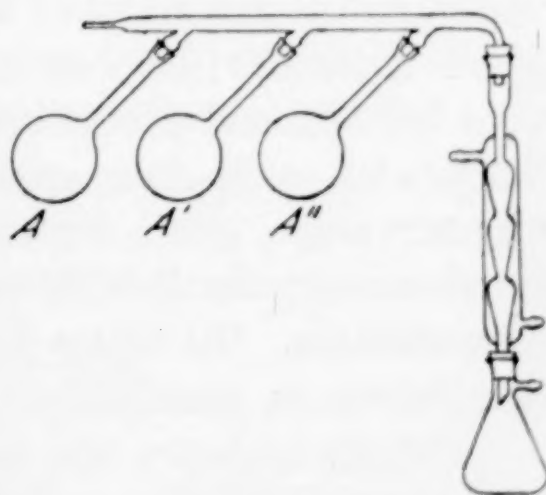


Fig. 4.

gehalt der Probe im Nitrometer bestimmt, in einem anderen wird

gleich nach der Nitrometerbestimmung (wegen der Zersetzung des Nitrits) mit Permanganat das Nitrit im geschlossenen Kolben (12) titriert. Es ist

$$B = a = \beta_N - \beta_P \text{ Mol/Liter,}$$

$$\beta_P = \frac{M \cdot N_{\text{KMnO}_4} L_2}{(\text{Pipette } 2) l_1 \cdot 2} \quad \beta_N = \frac{p \cdot V \cdot M}{760 (1 + \alpha t) 22,4 (\text{Pipette } 2) l_2} \quad (7)$$

$M$  = Volumen des Meßkolbens, in welchem der eingedampfte Rückstand aufgelöst sich befindet,

$L_2$  = die verbrauchten  $\text{cm}^3$  der  $N_{\text{KMnO}_4}$ -normalen Permanganatlösung.

$l_1, l_2$  = die für die Permanganattitration verwendeten  $\text{cm}^3$  der Lösung in  $M$ , bzw. die für die Nitrometerbestimmung genommenen.

$V$  =  $\text{cm}^3$  Stickoxyd im Nitrometer beim Barometerstand  $p$  u.  $t^\circ \text{C}$ .

Zur Bestimmung von  $\beta_P$  ist nur zu sagen, daß die Normalität der verwendeten Permanganatlösung sich nach der Stärke der verwendeten Salpetersäure richtete. Bei der schwächsten Säure war sie  $2/100 \text{ n}$  bei der  $1 \text{ n}$ -Salpetersäure war sie 5 mal stärker.

Die  $\beta_N$ -Bestimmung ist auf zwei verschiedenen Wegen gemacht worden. Bei den größeren Salpetersäurekonzentrationen wurde zuerst die Zersetzung in einem Kugelrohr vorgenommen und zur Ablesung des Stickoxydgases dieses in ein Quecksilbermeßgefäß übergeführt. Der Korrektur bezüglich der Löslichkeit des Stickoxyds ist große Aufmerksamkeit gewidmet worden. Angaben über die Löslichkeiten existieren von LUBARSCH (in HEMPEL: Gasanalytische Methoden 1913, S. 181) und von TOWER (13), welche miteinander nicht übereinstimmen (vgl. auch KLEMENC und MUHA (14)). Wir haben uns von dieser Korrekturungenauigkeit etwas unabhängig gemacht, indem von reinstem Kaliumnitrat ausgegangen wurde, welches genau unter den gleichen normalen Arbeitsverhältnissen als Stickoxyd im Nitrometer bestimmt worden ist. Das Verhältnis  $\text{NO ber.} / \text{NO gef.}$  ist so in einer größeren Reihe von Versuchen zu 1,023 bestimmt worden, gültig für den hier in Betracht kommenden Salpetersäurekonzentrationsbereich und die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure. Mit dieser Zahl ist also jedes abgelesene Stickoxydgasvolumen zu multiplizieren gewesen.

Für die kleinsten hier behandelten Salpetersäurekonzentrationen war es nicht mehr möglich, mit den gebräuchlichen Nitrometerformen zu arbeiten. Wir haben uns ein eigenes Nitrometer für kleine Gasmengen konstruiert, dessen Beschreibung an der zitierten Stelle sich findet (15). Obwohl für diese Versuche stets reinstes Ammonium-



carbonat „Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein“ verwendet worden ist, haben wir doch immer das Stickoxyd auf einen event. Kohlendioxydgehalt durch Behandlung mit Lauge oder feuchtem Kali untersucht. Trotz der vielen Vorsichtsmaßregeln ist diese Bestimmung, so wichtig sie ist, nur mit mäßiger Genauigkeit ausführbar. Aus diesem Grunde ist fast durchweg an zwei getrennt gezogenen Proben ausgeführt worden, und in jeder einzelnen sind zwei Nitrometerbestimmungen gemacht, so daß jeder  $a$ -Wert das Ergebnis von 6 Analysen ist. Der Fehler jeder einzelnen Messung beträgt bei 12,5° durchschnittlich etwa  $\pm 3$  bis 4‰. Es dürfte aber für das Mittel etwas zu hoch sein, so daß man für diese schwierige Bestimmung einen Fehler von  $\pm 2$  bis 3‰ veranschlagen kann.

Ihre Richtigkeit ergibt sich aus den Übereinstimmungen der zahlreichen Messungen und den Endergebnissen, die sich aus ihr ergeben. Selbstverständlich ist diese Bestimmungsmethode an direkt gewählten Beispielen mehrfach geprüft worden.

Es sei die Prüfung an einer Zersetzung gezeigt, welche für verdünnte Systeme typisch ist und in welcher nur die neue Nitrometerform verwendet werden kann. Es wurde eine etwa 0,0246 molare  $\text{KNO}_3$ -Lösung verwendet, und eine Nitritlösung, welche oxydimetrisch gemessen 0,05988 molar und gasvolumetrisch 0,05949 molar war. Die Differenz entspricht dem Nitratgehalt des Nitrits. 35 cm<sup>3</sup> Nitrat und 5 cm<sup>3</sup> Nitrit sollten z. B. ergeben: 3,21 cm<sup>3</sup> NO aus dem Nitrat, 0,07 cm<sup>3</sup> aus Nitrat, welches im Nitrit enthalten ist, ferner 0,29 cm<sup>3</sup> NO aus dem Nitrit (entsprechend dem durch Permanganat gefundenen Wert), d. h. in Summe 3,57 cm<sup>3</sup> NO (0°, 760) (Soll-Wert). Zu dieser Nitrat-Nitritmischung fügte man noch 10 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten Ammoniumcarbonatlösung dazu, dampfte in demselben Rundkolben A und in derselben Apparatur unter sonst ganz gleichen Bedingungen ein, wie bei der Aufarbeitung eines Versuches. Man erhielt so:

I. 3,58 II. 3,59 cm<sup>3</sup> NO (0°, 760).

Andere Versuche ergaben für den Soll-Wert  $\left\{ \begin{array}{l} 3,48 \text{ cm}^3 \\ 3,55 \text{ „} \end{array} \right.$

I. 3,51 II. 3,43

I. 3,56

Man sieht die große Präzision dieser an sich etwas langwierigen analytischen Methode.

3. Die  $D$ -Bestimmung. Diese gibt den Permanganatverbrauch der Lösung an. Man läßt die Probe mit Hilfe des Ansatzstückes

(Berücksichtigung derselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der *B*-Bestimmung) in einen Kolben von der in Fig. 5 gezeichneten Form fließen, in welchem sich eine bestimmte Menge mit Schwefelsäure angesäuerter Permanganatlösung befindet, welche mit Eis-Kochsalz abgekühlt ist. Die Luft in dem Kolben ist durch Kohlendioxyd verdrängt und vor dem Einlassen der Probe wird er selbstverständlich schwach evakuiert. Das überschüssige Permanganat wird dann in demselben Kolben mit Oxalsäure zurücktitriert. Verbrauch an  $N_{KMnO_4}$  normal Permanganatlösung  $L_3$  cm<sup>3</sup>.



Fig. 5.

$$D = \frac{L_3 \cdot N_{KMnO_4}}{(\text{Pipette 3})} \quad (8)$$

Eine besondere Prüfung dieser Methode ist direkt nicht vorgenommen worden, da man kaum ernstlich an ihrer vollkommenen Richtigkeit in dem begrenzten Genauigkeitsbereich dieser Arbeit zweifeln wird. Die besondere Schärfe dieser Messung bis hinauf in das Gebiet der Gleichgewichte mit absoluter Salpetersäure läßt kaum einen Verdacht aufkommen, daß eine Störung dieser Bestimmung vorliegen könnte. Nichtsdestoweniger stellt die *E*-Bestimmung eine Prüfung dar.

Die Fehler der *D*-Bestimmung wird etwa  $\pm 0,3$  bis  $0,4\%$  betragen.

**Andere Messungen, welche für die Bestimmung und Charakterisierung des Gleichgewichtes versucht worden sind.**

a) Läßt man eine Probe in eine Lauge von geringem Überschuß einfließen und dampft man dieselbe im Vakuum ein, so wäre zu erwarten, daß Stickoxyd dabei entweicht. Man erhält dann einen Rückstand, der nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit Lauge zurücktitriert werden kann, oder man bestimmt den Gesamtstickstoff mit Hilfe einer Nitrometerbestimmung. Man erhält eine Gleichung

$$B' = a + b.$$

Diese Bestimmung erwies sich als unbrauchbar, da das gelöste Stickoxyd nicht aus der Lauge zu entfernen ist, wenn darin Salpetersäure und salpetrige Säure sich befindet. Man fand nicht selten  $B' = A$  statt  $A > B$ . Wird NO von 1 Atm. Druck auf eine  $1/10$ -n-Lauge einwirken gelassen und diese dann im Vakuum eingedampft



(wobei alle Vorsichtsmaßregeln für Sauerstoffausschluß berücksichtigt werden), so erhält man einen Permanganattiter des Rückstandes, der gleichbleibt, wenn die Erwärmung des Eindampfrückstandes im Vakuum bis 250° gesteigert wird. Vorhandene Nitrite in der Lauge beeinflussen den Permanganattiter des Eindampfrückstandes unter den gleichen Bedingungen. Vielleicht handelt es sich um die Bildung eines Salzes des Nitrosodioxyamins, wie solche von ANGELI (16) gefunden worden sind.

b) Die  $E$ -Bestimmung. Diese liefert den Wert  $E = a + \frac{1}{3}b$ .

Diese Gleichung gibt natürlich, wenn  $A$  und  $D$  bestimmt worden sind, nichts Neues, denn es ist  $E = A - D/3$ . Der Wert von  $E$  wird durch Destillation der Gleichgewichtssäure im Vakuum erhalten. Es zersetzt sich dabei die salpetrige Säure unter Rückbildung der Salpetersäure und des Stickoxyds nach der bekannten Reaktionsgleichung. Es wird also das erreichte Gleichgewicht vollkommen rückgängig gemacht. Nachdem sich  $E$  aus den zwei unabhängigen Bestimmungen  $A$  und  $B$  berechnen läßt ( $E_{\text{ber.}}$ ), so ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem experimentell gefundenen Wert ( $E_{\text{gef.}}$ ) ein Maß für die Richtigkeit der  $A$ - und  $B$ -Bestimmung<sup>1)</sup>. Da der azidimetrische Wert von  $A$  stets zu hoch ist, so ist zu erwarten, wenn dieser benutzt wird, daß auch  $E_{\text{ber.}}$  stets höher sein dürfte, als  $E_{\text{gef.}}$ .

In der folgenden Tabelle sind einige Messungen von  $E$  angeführt, die an Gleichgewichtslösungen gemacht worden sind. Obwohl über den festgelegten Rahmen dieser Arbeit hinausgehend, werden darin auch konzentriertere Systeme angeführt. Die Übereinstimmung innerhalb der schon bekannten Fehler zeigt jedenfalls einmal die vollkommene Umkehrbarkeit der zugrundeliegenden Reaktion 1 und weiter bis zu einem bestimmten Grade auch eine Bestätigung für die Richtigkeit der  $D$ -Bestimmung.

		$A$ (azid.)	$D$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gef.}}$ (azid.)
12,5°	1.	0,0505	0,0680	0,0279	0,0262
	2.	0,1558	0,1505	0,1057	0,1009
	3.	0,876	0,4560	0,758	0,757
	4.	2,848	1,009	2,512	2,514
	5.	5,364	1,547	4,849	4,751
	6.	7,508	1,851	6,891	6,820
30,0°	7.	0,0533	0,0520	0,0360	0,0325
	8.	0,4368	0,1784	0,3774	0,3730
	9.	1,878	0,375	1,753	1,742
	10.	2,695	0,400	2,562	2,582
	11.	3,668	0,823	3,394	3,386

<sup>1)</sup> Also Kontrolle ohne die  $B$ -Bestimmung.

Die Ausführung der *E*-Bestimmung geschah in einer Vorrichtung, welche Fig. 6 darstellt und deren Funktion ohne weiteres klar

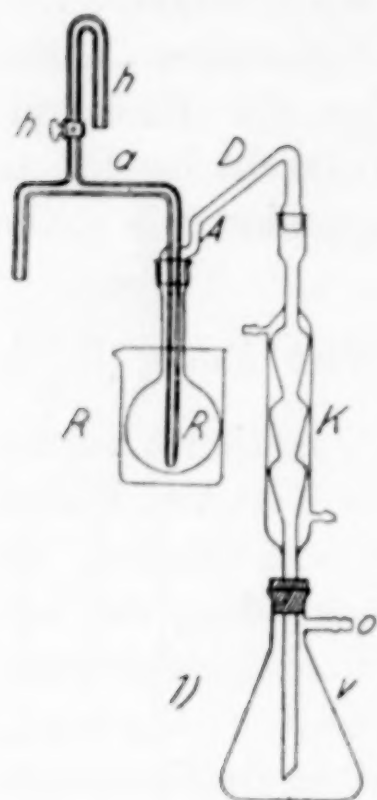


Fig. 6.

ist. In den Kolben *R* kommt die Gleichgewichtssäure, in *V* ist Lauge vorgelegt. Bei der Vakuumdestillation sind selbstverständlich alle Vorsichtsmaßregeln eingehalten worden. Es zeigte sich, daß auch bei den verdünntesten Systemen die vorgelegte Lauge einen, wenn auch kleinen Permanganattiter zeigte, wohl ein deutlicher Hinweis, daß die salpetrige Säure flüchtig ist. Bei den stärkeren Salpetersäuren, die im Gleichgewicht bereits Stickstoffdioxid enthalten, ist der Permanganattiter entsprechend größer. Jedesmal ist die entsprechende, durch Permanganat feststellbare Stickstoffmolenzahl vom Gesamtstickstoff abgezogen worden.

#### Die Berechnung der Konzentration der im Gleichgewicht vorhandenen salpetrigen Säure.

Diese ergibt sich aus den Gleichungen 4 und es ist

$$\left. \begin{array}{l} 1. \quad b = A - B - c, \\ 2. \quad b = \frac{D - 3c}{2}. \end{array} \right\} \quad (9)$$

Wie man sieht, kann man die Konzentration der salpetrigen Säure nach zwei voneinander unabhängigen Messungen berechnen, wenn man die Konzentration *c* des in der Lösung vorhandenen Stickoxyds kennt. Diese bestimmen wir aus der Löslichkeit des Stickoxyds in reinem Wasser und dem bekannten Partialdruck  $p_{\text{NO}}$  desselben, bei der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes. Wir nehmen an, daß die Löslichkeit des Stickoxyds in der verdünnten Salpetersäure, in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich, sich nicht wesentlich von der in reinem Wasser unterscheidet. Dieser vielleicht nicht ganz genauen Festlegung kommt der glückliche Umstand zu Hilfe, daß gerade bei den höheren Konzentrationen der Einfluß von *c* gegenüber von *A* und *B* bzw. *D* immer kleiner wird, wo eine Abweichung in der Löslichkeit des Stickoxyds gegen die in reinem Wasser zu erwarten ist. Es zeigen übrigens Messungen zur Löslichkeitsbeeinflussung von NO-Gas durch andere Elektrolyte,



auch bei hohen Konzentrationen, einen noch sehr kleinen Einfluß derselben.

Bei der Berechnung von  $b$  nach den 2 Gleichungen erhält man nun das merkwürdige Ergebnis, daß diese nicht identische Werte liefern, und zwar ist der nach 1. bestimmte Wert durchschnittlich höher als der nach 2. Wir wollen an dieser Stelle nicht auf die Einzelheiten dieses Verhaltens eingehen, welches mit dem schon oben S. 190 Erwähnten zusammenhängt. Es genügt daher die Bemerkung, daß der  $b$ -Wert immer nach 2. der Gleichungen 9 berechnet worden ist.

Es läßt sich übrigens noch  $a$  nach der Gleichung

$$a = A - \frac{D - c}{2} \quad (10)$$

berechnen. Auch von dieser Beziehung machen wir keinen Gebrauch, da sie zu ebenfalls gefälschten Werten führt.

**Die Bestimmung und Berechnung des im Gleichgewicht vorhandenen Partialdruckes  $p_{\text{NO}}$  des Stickstoffoxydes.**

Vor der „Aufarbeitung“ des Versuches wird der Thermostatenkasten um  $180^\circ$  gedreht, um eine vollständige Durchmischung des stehenden NO-Gases zu erreichen. Dann wird der Druck  $P$  in Millimeter Hg im Gleichgewichtskolben  $A$  am Manometer  $M$  abgelesen und der Barometerstand notiert. Ein Gefäß von bekanntem Inhalt  $V$  und beistehender Form, Fig. 7, wird mit einer Wasserstrahlpumpe bei der Zimmertemperatur  $t^0$  evakuiert und der Druck  $p_1$  im Gefäß an einem im System befindlichen genauen Quecksilbermanometer abgelesen. Der Schliff  $k'$  des Gefäßes paßt genau auf den Schliff  $k$  des Gleichgewichtsapparates, auf welchen nun das Gefäß aufgesetzt wird. Ist die Verbindung mit dem NO-Gasometer durch den Zweiweghahn  $P$  aufgehoben, so wird der Hahn  $I$  und  $a$  geöffnet und das Gleichgewichtsgas langsam in das Gefäß einsteigen gelassen, Hähne  $I$  und  $a$  dann geschlossen, das Gefäß abgehoben und die Verbindung mit dem Gasometer wieder hergestellt. Nach der Gasentnahme wird der Apparat gleich umgekehrt, wodurch sofort eine bedeutend kleinere Oberfläche der Gleichgewichtssäure, die außerdem in Ruhe sich befindet, mit dem nun etwas veränderten

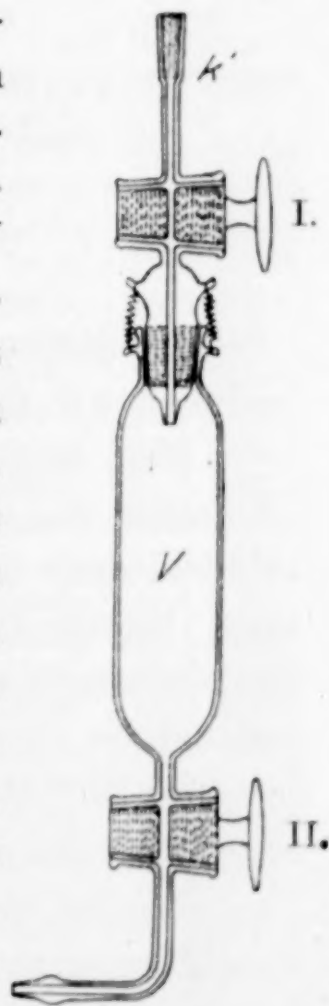


Fig. 7.

Gas in Berührung steht, so daß eine Änderung in der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung praktisch nicht eintreten wird.

Von dem im Gefäß vorhandenen Gas ist das Verhältnis  $p_{N_2}/p_{NO}$  analytisch zu bestimmen. Man drückt einen kleinen Gummistopfen, durch dessen mittlere Bohrung ein enges, rechtwinklig gebogenes Röhrchen geht, fest in den ganz mit Wasser gefüllten Schliff  $k'$  des Gefäßes. Das Röhrchen füllt sich voll mit Flüssigkeit. Das Gefäß wird dann in horizontaler Lage mit Eis-Kochsalz oder kaltem Wasser gekühlt und eine titrierte Bromatlösung über  $I$  in das Gefäß einsteigen gelassen, dann wird geschüttelt und mit weiterer Bromatlösung gefüllt, bis alles Stickoxyd absorbiert ist und nur mehr inerte Gase, vor allem natürlich Stickstoff, zurückbleibt. Dieser Gasrest wird in eine mit Quecksilber gefüllte Meßbürette (über  $II$ ) übergeführt, wobei das restliche Bromat und reines Wasser über  $I$  nachgesogen werden, bis das ganze Gefäß mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Gasrest wird in der Bürette trocken abgemessen, d. h. man gibt in dieselbe einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Das Stickoxyd wird dann nach der von KLEMENC und BUNZEL (17) angegebenen Bromatmethode analysiert.

Für  $p_{H_2O}$  in mm Hg werden die Werte der Tabellen von KLEMENC und NAGEL (18) benutzt, entsprechend den gefundenen Werten für  $\alpha$ . Aus den zwei Ausdrücken in Gleichung 5, S. 189 findet man

$$p_{NO} = \frac{P - p_{H_2O}}{(1 + \alpha') 760} \text{ Atm.}$$

Die Methode möge an einem Beispiel erläutert werden und zwar nehmen wir die Daten des Versuches Nr. 75 ( $30^\circ$ ).

Man beobachtete  $P = 35$  mm,  $p_1 = 10,5$  und  $t = 16,5^\circ$ . Das Volumen des Gefäßes betrug  $V = 100,1$  cm<sup>3</sup>. Beim Drucke  $p_1$  und  $t^0$  sind in dem Gefäß  $12 \cdot 10^{-6}$  Mole O<sub>2</sub> und  $45 \cdot 10^{-6}$  Mole N<sub>2</sub>. Der Gasrest betrug 10,1 cm<sup>3</sup> beim Barometerstand = 735,3 mm, also entsprechend  $410 \cdot 10^{-6}$  Mole N, davon ist der im Gefäß bei der Probenentnahme vorhanden gewesene Stickstoff zu subtrahieren, also  $= 365 \cdot 10^{-6}$  Mole N<sub>2</sub>.

Für die Absorption des Stickoxyds sind 25 cm<sup>3</sup> Bromatlösung angewendet worden, 5 cm<sup>3</sup> dieser Bromatlösung machten mit Kaliumjodid versetzt eine Jodmenge frei, welche für die Titration 30,34 cm<sup>3</sup> einer 0,09451 n-Thiosulfatlösung verbrauchte. Nach der Vertreibung des ausgeschiedenen Broms wird das unverbrauchte Bromat mit 16,5 cm<sup>3</sup> derselben Thiosulfatlösung zurücktitriert. Es sind mit-



hin für das oxydierte Stickoxyd  $151,7 - 16,5 = 135,2 \text{ cm}^3$  Thio-  
sulfat verbraucht worden. Es ist also  $(\frac{5}{6} A_{\text{Th}} \cdot 10^6 = 78,76)$ .

$$(\text{NO}_2 + 3 \text{ NO}) \cdot 10^6 \text{ Mole} = 10650$$

$$\text{minus } 2 \cdot 12 \quad \text{,,} \quad 24$$

$$3 \text{ NO} \cdot 10^6 \quad \text{,,} \quad 10626$$

$$\text{NO} \cdot 10^6 \quad \text{,,} \quad 3542$$

$$\text{plus} \quad 24$$

$$3566 \cdot 10^{-6} \text{ Mole NO titriert.}$$

$P - p_{\text{H}_2\text{O}} = 735,3 + 35 - 31 = 749,3 \cdot (1 + \alpha') = 1,102_8$  und es  
ist endlich der Stickstoffoxydpartialdruck im Gleichgewicht  $p_{\text{NO}} =$   
 $0,879 \text{ Atm.}$

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die experimentellen Ergeb-  
nisse übersichtlich zusammengestellt. Die Bedeutung der Zahlen in den

Tabelle 1.  
 $t = 12,5^\circ (\pm 0,1)$ .

Vers. Nr.	$p_{\text{NO}}$	$\frac{(d-1)}{1000}$	$\alpha \cdot 10^3$	$-E$	$A$	$D$	$B = a$ $\text{HNO}_3$	$b$ $\text{HNO}_2$	$K$	$-E^0$
131	0,735	—	8,35	0,791	0,05977	0,06013	0,0277 <sub>4</sub>	0,02740	15,0	0,516
132	0,769	—	7,54	0,794	—	0,05910	0,0231 <sub>8</sub>	0,02676	12,5	0,533
133	0,797	—	5,14	0,769	0,04205	0,04893	0,0169 <sub>4</sub>	0,02158	14,3	0,518
93	0,910	3,2	12,5 <sub>4</sub>	0,801	0,08210	0,08230	0,0393	0,0378 <sub>6</sub>	16,7	0,518
94	0,909	1,9	12,5 <sub>3</sub>	0,807	0,08161	0,08692	0,0346	0,0401 <sub>7</sub>	10,9	0,517
97	0,863	8,8	12,5 <sub>4</sub>	0,820	0,08079	0,08079	0,0375	0,0372 <sub>7</sub>	14,2	0,539
98	0,862	1,9	12,5 <sub>4</sub>	0,815	0,07954	0,08023	0,0353	0,0370 <sub>1</sub>	13,1	0,537
99	0,865	—	12,5 <sub>1</sub>	0,809	0,08004	0,08042	0,0342	0,0370 <sub>9</sub>	12,6	0,531
100	0,851	1,8	12,4 <sub>1</sub>	0,815	0,07610	0,08009	0,0396	0,0369 <sub>7</sub>	15,9	0,526
101	0,838	1,6	12,3 <sub>8</sub>	0,816	0,07702	0,08004	0,0371	0,0369 <sub>9</sub>	13,6	0,538
102	0,884	3,8	24,4 <sub>2</sub>	0,843	0,1340	0,1217	0,0781	0,0576 <sub>7</sub>	15,8	0,533
103	0,850	3,3	25,4 <sub>0</sub>	0,833	0,1430	0,1191	0,0784	0,0564 <sub>7</sub>	15,7	0,523
104	0,867	2,5	24,2 <sub>5</sub>	0,841	0,1442	0,1225	0,0777	0,0581 <sub>5</sub>	14,7	0,533
105	0,884	3,1	24,2 <sub>2</sub>	0,834	0,1444	0,1235	0,0764	0,0586 <sub>0</sub>	14,5	0,526
106	0,873	3,5	24,0 <sub>9</sub>	0,843	0,1456	0,1274	0,0755	0,0605 <sub>5</sub>	12,6	0,538
107	0,910	2,5	23,9 <sub>0</sub>	0,838	0,1455	0,1304	0,0746	0,0619 <sub>5</sub>	12,5	0,533
108	0,914	3,7	22,4 <sub>0</sub>	0,836	0,1354	0,1227	0,0664	0,0580 <sub>0</sub>	12,3	0,537
109	0,745	2,9	25,3 <sub>0</sub>	—	0,1347	0,1145	0,0774	0,0546 <sub>5</sub>	13,1	—
110	0,685	3,9	24,1 <sub>2</sub>	0,845	0,1323	0,1097	0,0807	0,0524 <sub>0</sub>	13,4	0,534
111	0,832	4,1	24,8 <sub>6</sub>	0,847	0,1423	0,1237	0,0796	0,0588 <sub>0</sub>	13,9	0,538
113	0,898	16	116,0	0,905	0,616 <sub>2</sub>	0,3542	0,455	0,1739	15,8	0,527
115	0,905	17,2	121,0	0,911	0,628 <sub>4</sub>	0,3808	0,475	0,1871	13,9	0,533
116	0,907	17,2	119,3	0,914	0,612 <sub>5</sub>	0,3693	0,427	0,1814	12,5	0,542
117	0,904	16,2	112,8	0,909	0,567 <sub>5</sub>	0,3451	0,399	0,1693	13,6	0,551
118	0,929	14,2	102,7	0,903	0,526 <sub>0</sub>	0,3266	0,361	0,1596	14,7	0,536
120	0,706	14,7	106,6	0,912	0,515 <sub>8</sub>	0,2689	0,362	0,1312	14,4	0,543
127	0,783	35,9	237,5	0,918	1,218	0,519 <sub>6</sub>	0,912	0,2562	14,1	0,566
134	0,776	36,0	252,4	0,947	—	0,534 <sub>3</sub>	0,948	0,2643	14,7	0,594
136	0,818	36,0	251,7	0,943	1,237	0,508 <sub>2</sub>	0,942	0,2511	18,6	0,589
137	0,728	34,4	244,4	0,941	1,173	0,463 <sub>4</sub>	0,871	0,2291	16,6	0,591
139	0,820	34,1	245,5	0,942	1,203	0,551 <sub>7</sub>	0,936	0,2729	14,3	0,591
140	0,826	31,5	281,8	0,951	1,489	0,589 <sub>1</sub>	1,04 <sub>5</sub>	0,2916	15,3	0,593

Tabelle 2.

$$t = 30,0^\circ (\pm 0,1)$$

Vers.- Nr.	$p_{\text{NO}}$	$(d-1) \cdot 1000$	$\kappa \cdot 10^3$	$-E$	$A$	$D$	$B = a$ $\text{HNO}_3$	$b$ $\text{HNO}_2$	$K$	$-E^0$
149	0,589	—	7,60 <sub>7</sub>	0,789	—	0,02835	0,01601	0,01260	35,0	0,521
148	0,627	—	7,93 <sub>7</sub>	0,788	—	0,02944	0,01772	0,01304	44,1	0,512
147	0,753	—	7,42 <sub>5</sub>	0,778	—	0,03323	0,01691	0,01460	41,4	0,506
146	0 802	—	7 26 <sub>0</sub>	0 778	—	0 03499	0 01474	0 01535	(30,7)	0,517
73	0,897	—1,9	16,3 <sub>0</sub>	0,826	0,07190	0,05790	0,0376	0,0265 <sub>5</sub>	43,0	0,523
75	0,879	3,6 ?	15,7 <sub>8</sub>	0,820	0,06390	0,05680	0,0344	0,0260 <sub>4</sub>	37,0	0,523
76	0,881	—1,5	15,6 <sub>9</sub>	0,821	0,06460	0,05830	0,0347	0,0267 <sub>8</sub>	34,7	0,524
77	0,896	—1,6	15,6 <sub>5</sub>	0,819	0,06510	0,05825	0,0352	0,0267 <sub>2</sub>	36,7	0,521
66	0,877	—0,3	19,2 <sub>6</sub>	0,829	0,09090	0,06432	0,0435	0,0298 <sub>1</sub>	38,0	0,522
67	0,860	—0,2	19,0 <sub>5</sub>	0,828	0,07672	0,06247	(0,0371)	0,0298 <sub>3</sub>	45,2	0,531
68	0,856	—1,9	19,9 <sub>8</sub>	0,834	0,07960	0,06259	(0,0397)	0,0298 <sub>9</sub>	48,1	0,533
69	0,845	—1,1	18,4 <sub>1</sub>	0,822	0,07695	0,06131	0,0383	0,0283 <sub>9</sub>	(32,3)	—
70	0,844	—2,4	18,6 <sub>7</sub>	0,832	0,07712	0,06001	0,0434	0,0277 <sub>4</sub>	43,4	0 522
71	0,837	—1,3	19,2 <sub>6</sub>	0,827	0,07390	0,06021	0,0403	0,0278 <sub>6</sub>	36,7	0,523
72	0,831	—1,9	19,0 <sub>3</sub>	0,832	0,07420	0,06100	0,0433	0,0282 <sub>7</sub>	39,5	0,527
58	0,913	0,9	40,5 <sub>1</sub>	0,849	0,1533	0,09990	0,0770	0,0475 <sub>0</sub>	46,6	0,530
59	0,917	1,5	39,0 <sub>6</sub>	0,856	0,1559	0,1001	0,0685	0,0475 <sub>9</sub>	42,5	0,539
53	0,902	—	41,3 <sub>8</sub>	0,852	0,2180 ?	0,1085	0,0969	0,0518 <sub>0</sub>	33,7	0,517
60	0,915	1,5	39,3 <sub>1</sub>	0,863	0,1491	0,1004	0,0906	0,0477 <sub>5</sub>	39,1	0,526
61	0,920	—	47,5 <sub>9</sub>	0,862	0,1785	0,1073	0,113	0,0511 <sub>8</sub>	47,9	0,513
62	0,924	1,2	47,6 <sub>9</sub>	0,872	0,1742	0,1088	0,126	0,0519 <sub>5</sub>	48,3	0,517
63	0,898	2,6	50,0 <sub>6</sub>	0,871	0,1739	0,1112	0,124	0,0531 <sub>9</sub>	48,9	0,517
64	0,896	1,7	47,5 <sub>9</sub>	0,865	0,1749	0,1114	0,118	0,0533 <sub>0</sub>	43,6	0,516
46	0,644	9,2	141,8	0,918	0,4378	0,1823	0,364	0,0894 <sub>0</sub>	38,6	0,521
47	0,575	10,9	145,7	0,923	0,4318	0,1592	0,367	0,0781 <sub>0</sub>	47,2	0,522
49	0,588	10,4	141,7	0,910	0,4318	0,1736	0,351	0,0852 <sub>5</sub>	34,7	0,516
50	0,577	9,7	143,3	0,926	0,4317	0,1687	0,363	0,0828 <sub>5</sub>	35,2	0,529
51	0,586	9,2	131,8	0,915	0,3983	0,1604	0,328	0,0786 <sub>5</sub>	38,4	0,523
52	0,870	9,1	129,6	0,898	0,4158	0,2054	0,302	0,1004	34,9	0,514
141	0,794	32,0	326,2	0,964	1,153	0,381 <sub>4</sub>	0,881	0,1886	35,1	0,534
142	0,829	31,9	327,5	0,966	1,206	0,369 <sub>8</sub>	0,899	0,1827	43,6	0,531
143	0,820	31,6	328,0	0,965	1,205	0,369 <sub>1</sub>	0,945	0,1824	47,6	0,526
144	0,798	31,7	327,1	0,964	1,145	0,360 <sub>3</sub>	0,938	0,1780	47,6	0,525
43	0,646	29,4	325,0	0,959	1,074	0,338 <sub>0</sub>	0,952	0,1684	37,8	—
44	0,645	29,7	329,4	0,963	1,070	0 327 <sub>4</sub>	0,945	0,1631	41,0	—

einzelnen Kolonnen ist durch die S. 188 bis 194 angegebene Zeichenverwendung ohne weiteres klar. Unter  $p_{\text{NO}}$  steht der Gleichgewichtsdruck des Stickoxyds in Atm., unter  $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit, unter  $-E$  und  $-E^0$  stehen die gemessenen Potentialwerte bzw. das Normalpotential. Die Konzentrationen sind sämtlich Mol/Liter bei der Versuchstemperatur. Da die Aktivitäten in Mol/1000 g Wasser angegeben sind, war es notwendig, bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K$  und  $E^0$  die Konzentration in diesem Maß auszudrücken. Bezeichnen wir mit  $(a)$ ,  $(b)$  die Konzentration der im Gleichgewicht vorhandenen Salpetersäure bzw. salpetrigen Säure in Mol/1000 g Wasser, so finden wir dieselbe nach der Gleichung

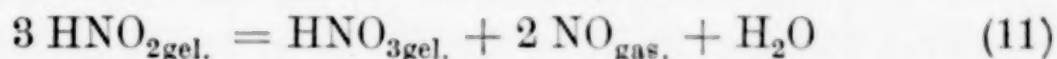


$$(a) = \frac{1000a}{1000d - a \cdot 63 - b \cdot 47}; \quad (b) = \frac{1000b}{1000d - a \cdot 63 - b \cdot 47}.$$

Der Wert  $c \cdot 30$  ist wegen des geringen Einflusses auf das Resultat nicht berücksichtigt.

#### Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

Alle unsere Messungen sind ausgeführt, um eine möglichst genaue Kenntnis der Gleichgewichtslage der Reaktion



zu erhalten. Die Gleichgewichtskonstante ist durch die Gleichung

$$K = \frac{[\text{HNO}_3][\text{NO}]^2[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]^3}$$

gegeben. Die Konzentrationen der einzelnen Molekelarten sind in dieser thermodynamischen Gleichung, die für sehr große Verdünnungen gilt, durch die Aktivitäten zu ersetzen, wenn wir größere Konzentrationen in Betracht ziehen, was bei den realen Systemen mit denen wir in der Chemie ausschließlich zu tun haben, immer der Fall ist.

Beträgt  $(a)$  die gefundene Gleichgewichtskonzentration Mol/1000 g der Salpetersäure und  $\gamma$  ihr Aktivitätskoeffizient, so haben wir die mittlere Aktivität der undissoziierten Salpetersäure  $[\text{HNO}_3] = (a)^2 \gamma^2$ ; für die Aktivität von  $[\text{NO}]$  setzen wir den Druck  $p_{\text{NO}}$  in Atmosphären fest, welchen das Stickoxyd im Gleichgewicht über der Lösung hat. Bezüglich einer Berücksichtigung der Aktivität des  $\text{NO}_{\text{gel.}}$  vgl. die Anmerkung, S. 215. Die Aktivität des Wassers bei der Salpetersäurekonzentration  $(a)$  beträgt  $a_1$ . Ist die Gleichgewichtskonzentration der salpetrigen Säure  $(b)$  und sehen wir vorderhand von einem Aktivitätskoeffizienten derselben ab, so hat man

$$K = \frac{(a)^2 \gamma^2 \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot a_1}{(b)^3} \quad (\text{Konzentrationen Mol/1000 g Wasser}). \quad (12)$$

Für  $(b)$  ist die Gesamtkonzentration der  $\text{HNO}_2$  eingesetzt. Eine Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation fällt, soweit sie überhaupt bestimmbar ist, als klein, gegen die möglichen Fehler in  $(b)$  aus. Vgl. die Ausführungen S. 221.

In dieser Gleichung (12) brauchen wir die Kenntnis von  $\gamma$  für die zwei Temperaturen 12,5 und 30,0°, für welche die Gleichgewichtskonzentrationen analytisch bestimmt worden sind. Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der Salpetersäure bei verschiedenen Verdünnungen

sind zuletzt genau von E. ABEL, O. REDLICH und v. LENGYEL (19) bestimmt worden. Die Werte von  $\gamma$  gelten hier für die Gefrier-temperaturen der betreffenden Lösungen, und es war notwendig,  $\gamma$  für 12,5 und 0,30° umzurechnen, worüber in dem folgenden Abschnitt das Notwendige gesagt wird.

In den zwei Tabellen sind in der Kolonne die Werte von  $K$  angegeben, wie sie sich aus den entsprechenden Werten für (a), (b) und  $p_{\text{NO}}$  berechnen. Wie man sieht, schwanken die  $K$ -Werte bei ungefähr gleichen Konzentrationen (a) für die Salpetersäure um einen mittleren Betrag. Es kann der Fehler in der Konstante  $\pm 6\%$  ihres Wertes betragen, wenn nur die Unsicherheit der schwierigen Bestimmung des  $a$ -Wertes in Betracht gezogen wird. Werden noch Fehler der anderen zwei Größen ( $p_{\text{NO}}$  und  $b$ ) berücksichtigt, so kann der maximale Fehler bis auf  $\pm 10\%$  des  $K$ -Wertes steigen. Wie man aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial sieht, tritt die letztere Abweichung vom Mittelwerte der Gleichgewichtskonstante für eine ungefähr gleiche Salpetersäurekonzentration in nur vereinzelt Fällen auf. Solche Werte sind dann auch aus der endgültigen Mittelwertbildung entweder vollständig ausgeschlossen worden oder sie erhielten ein entsprechend kleines Gewicht.

Berücksichtigt man das gesamte untersuchte Konzentrationsgebiet, so sieht man ein deutliches Ansteigen der Gleichgewichtskonstante  $K$  mit steigenden Konzentrationen:

12,5°	{ (a)	0,0325	0,0756	0,413	0,576	Mittelwerte Mol/1000 g
	{ K	13,6	13,4	14,1	15,6	Mittelwerte
30,0°	{ (a)	0,01	0,039	0,109	0,351	0,961 Mittelwerte Mol/1000 g
	{ K	40,0	38,6	(43,5)	38,1	42,1 Mittelwerte <sup>1)</sup>

Die Ursache zu diesem Verhalten haben wir in der Vernachlässigung zu suchen, die wir dadurch begangen haben, daß wir der salpetrigen Säure die Aktivität 1 in allen Konzentrationen gegeben haben. Dasselbe hätten wir vorerst auch für das gelöste Stickoxyd zu sagen. Tatsächlich aber erfährt der undissoziierte Anteil der salpetrigen Säure und das gelöste Stickoxyd durch die Anwesenheit der Salpetersäure eine „Aussalzung“ mithin eine Änderung ihrer Aktivität.

Die durch das elektrische Ionenfeld bedingte Aussalzwirkung ist von DEBYE (20) und früher schon von DEBYE und Mc AULAY (21) theoretisch untersucht. In der vereinfachten Form ist der Effekt der Aussalzung durch die Beziehung gegeben

$$Z_2' = Z_2 (1 - \sigma p).$$

<sup>1)</sup> Den Zahlen für  $K$ , bei (a) 0,014 und 0,109 kommt ein kleines Gewicht zu.



$Z_2$  = die Zahl der aussalzbaren Moleküle (2) in der Lösung vor und  $Z_2'$  die entsprechende Zahl nach dem Ionenzusatz,  $p$  ist die Anzahl der Ionen pro  $1 \text{ cm}^3$  der Lösung, und  $\sigma$  ist ein sog. „Salzfaktor“. Übertragen wir diese Relation auf unseren Fall, wo eine theoretische Berechnung von  $\sigma$  heute aus Mangel an Daten nicht berechenbar ist, so können wir schreiben

$$Z_2' = Z_2 (1 - \pi a) \quad (13)$$

wo  $\pi$  ein Proportionalitätsfaktor ist und  $a$ , wie schon festgelegt, die Molenkonzentration der Salpetersäure pro 1 Liter der Lösung bedeutet, gültig für den Bereich von 0 bis etwa 1 Mol pro Liter. Wird nun die Konzentration des Nichtelektrolyten  $Z_2$  (Konzentration Mol/Liter) mit  $(1 - \pi a)$  multipliziert, so erhält man den Anteil  $Z_2'$  der Aussalzung<sup>1)</sup>. In unserem System erfolgt effektiv eine solche nur beim Stickoxyd, welches in der Gleichgewichtslösung seine Löslichkeit vermindern wird, bei der salpetrigen Säure aber entspricht die „Aussalzung“ einer Erhöhung ihrer Aktivität, die auch für das Stickoxydeintreten muß. Da wir nun in unserer Gleichgewichtsgleichung die Aktivitäten der salpetrigen Säure und des gelösten Stickoxyds einführen wollen, so hat man der Reihe nach

$$\left. \begin{aligned} \text{Aktivität der salpetrigen Säure} &= a_3 = \frac{b}{1 - \pi' a} \doteq b(1 + \pi' a) \\ \text{Aktivität des NO}_{\text{gel.}} &= a_4 = \frac{c}{1 - \pi a} \doteq c(1 + \pi a) \end{aligned} \right\} (13a)$$

Mithin lautet die Gleichgewichtskonstante  $\bar{K}_0$ <sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Mit dieser Gleichung steht die von M. RANDALL und C. FAILEY (22) empirisch gefundene Gleichung für die Aussalzwirkung in Einklang. Es ist das  $\gamma$  in ihrer Darstellung für einen binären Elektrolyten und im besonderen Falle der Salpetersäure

$$\gamma = \frac{Z_2}{Z_2'} = \frac{1}{1 - \pi a} \doteq 1 + \pi a$$

zu setzen. Dann ist für kleine Werte von  $\pi a$ ,  $\ln \gamma = \pi a$ , oder

$$\frac{\log \gamma}{a} = \frac{\pi}{2,3} = \text{const.}$$

also die empirische Gleichung. Diese Gleichung ergibt sich jedoch nur, wenn man  $p \sim \frac{1}{2} \sum c_1 z_1^2$  setzen darf.

<sup>2)</sup>  $\bar{K}_0$  deshalb, weil zum Unterschied gegen  $K_0$  im ersten Fall  $c = k_1 \cdot p_{\text{NO}}$ , die Konzentration des gelösten Stickoxydes vorübergehend eingeführt ist. Wir nehmen diesen Wert, von dem wir aber weiter keinen Gebrauch machen, um die Verhältnisse, die sich in solchen Systemen einstellen, etwas allgemeiner zu beleuchten. Bezüglich  $k_1$  siehe die Bemerkung S. 216.

$$\left. \begin{aligned} \bar{K}_0 &= \frac{(a)^2 \gamma^2 \cdot p_{\text{Ko}}^2 (1 + \pi a)^2 \cdot a_1}{b^3 (1 + \pi' a)^3} \\ \bar{K}_0 &= \frac{(a)^2 \gamma^2 p_{\text{Ko}}^2 K_1^2}{b^3} (1 - \varrho a) \end{aligned} \right\} \varrho = (3\pi' - 2\pi). \quad (14)$$

Aus dieser letzten Beziehung und Gleichung (15) ergibt sich die wichtige Erkenntnis, daß wir im Bereiche nicht zu großer Konzentrationen von  $a$  die Gleichgewichtskonstante in jedem Fall linear für unendlich verdünnte Lösung extrapolieren können, denn  $K_0$  ist nun die Konstante bei  $a = 0$ ,  $b = 0$ , also bei unendlich verdünnter Lösung.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{K}_0}{\bar{K}} &= 1 - \varrho a \\ \frac{K_0}{K} &= (1 - 3\pi' a) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Tatsächlich liegen die für 12,5 und 30,0° berechneten Konstanten  $K$  auf einer Geraden ( $K$  als Funktion von  $a$  aufgetragen), oder richtiger gruppierte sie sich so, daß man nach den Mittelwerten unschwer eine Gerade durchlegen kann. Die Werte bei 12,5° sind etwas besser als bei 30,0°, entsprechend der höheren Genauigkeit der ersteren Werte, wo schon eine größere Übung in der analytischen Arbeit erlangt worden ist. Der Schnittpunkt der Geraden mit  $a = 0$  gibt dann  $K_0$ . Man findet so

$$\begin{array}{ll} 12,5^\circ & K_0 = 13,3 (\pm 0,2), \\ 30,0^\circ & K_0 = 39,6 (\pm 0,4) \end{array}$$

Konzentrationen Mol/1000 g. Gleichung 12.

Aus der Gleichung 15 können wir nun bei Zugrundelegung unserer Zahlenwerte für  $K$ ,  $3\pi'$  ausrechnen. Man findet, daß dieser Wert von der Temperatur nur ganz wenig abhängen wird, so daß man aus den Versuchsreihen bei 12,5 und 30,0° als gewertetes Mittel erhält

$$3\pi' = 0,14_6 \quad (16)$$

Wir haben mit diesem Vorgange (Einführung von  $\bar{K}$ ) zwei neue Aktivitäten zu berücksichtigen gehabt, wobei wir die für Salpetersäure und Wasser beibehalten haben, welche durch die Gleichung 26 S. 210 zusammenhängen. Es fragt sich nun, ob diese Gleichung noch richtig ist und wir in unseren Berechnungen der Gleichgewichtskonstante  $\bar{K}$  und  $K$  die schon eingeführten Aktivitäten von Salpetersäure und Wasser beibehalten können oder ob diese Aktivitäten nach Einführung der Aktivitäten für salpetrige Säure und Stickoxyd zu korrigieren sind.



Betrachten wir das Gleichgewichtssystem in 1000 g Wasser bei einem bestimmten konstanten Stickoxydgasdruck<sup>1)</sup>. In diesem System muß die Beziehung der partiellen molaren Größen bestehen

$$N_1 da_1 + N_2 da_2 + N_3 da_3 + N_4 da_4 = 0,$$

worin der Reihe nach  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $a_4$  die Aktivitäten des Wassers, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des gelösten Stickoxydes bedeuten.  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  und  $N_4$  sind in derselben Reihenfolge die entsprechenden Molenbrüche pro 1000 g Wasser. Es ist z. B.

$$a_1 - 1 = - \int_0^{(a)} \frac{N_2}{N_1} da_2 - \int_0^{(a)} \frac{N_3}{N_1} da_3 - \int_0^{(a)} \frac{N_4}{N_1} da_4$$

Wir haben unten S. 215 die zwei Gleichungen verwendet

$$\bar{a}_{\text{gas}} \cdot a_q = a_4 = k P$$

$$a_4 = c [1 + \pi(a)].$$

Es ist dann

$$k P = c [1 + \pi(a)].$$

Bei einem bestimmten, aber sonst beliebigen konstanten Druck  $P$  ist die linke Seite immer konstant (folglich auch die rechte); es ist daher  $da_4 = 0$ , mithin ist das Integral

$$\int_0^{(a)} \frac{N_4}{N_1} da_4 = 0.$$

Es bleibt nur der Wert des zweiten Integrals zu untersuchen, welchen wir zufolge von Gleichung 13a zu schreiben haben:

$$- \int_0^{(a)} \frac{(b)}{55,5} d(b) [1 + \pi'(a)].$$

In dieser Gleichung ist  $\pi'$  bekannt. Ferner sind  $(b)$  und  $(a)$  durch die Gleichgewichtsgleichung 12 voneinander abhängig. Wie eine einfache numerische Überschlagsrechnung zeigt, bezieht dieses Integral in dem untersuchten Konzentrationsbereich kleine Werte, welche gegen  $(a_1 - 1)$  vernachlässigt werden können. Damit ist auch die Zulässigkeit erwiesen, daß die Konstante  $K$ , welche mit Berücksichtigung der Aktivität der Salpetersäure und des Wassers allein berechnet worden ist, mit noch weitgehend richtigen Werten extrapoliert werden kann.

Aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstante bei den zwei Temperaturen berechnen wir nun die Wärmetönung der Reaktion 11 in bekannter Weise und finden

$$\Delta H = 10720 (\pm 50) \text{ cal.}$$

Verwenden wir die thermochemischen Daten (LANDOLDT-BÖRNSTEIN-ROTH-Tabellen), so erhalten wir etwas verschiedene Zahlen, je

<sup>1)</sup> Diese Bedingung müssen und können wir stellen, da nur Gleichgewichtssysteme untersucht werden.

nachdem, ob wir BERTHELOT's Werte oder THOMSON'sche Werte verwenden.

Man erhält  $\Delta H = 18310$  (TH.) bzw.  $\Delta H = 16540$  (B.), also jedenfalls Werte, welche nicht mit den berechneten übereinstimmen. Man muß deshalb die Daten von THOMSON und von BERTHELOT für fehlerhaft halten. Tatsächlich findet auch SWIENTOSLAWSKY (22a) einen anderen Wert für die Bildungswärme der salpetrigen Säure, nämlich 28,91 statt 30,77 (TH.) und 30,3 (B.). Legt man den Wert von SWIENTOSLAWSKY zugrunde, welcher allein in den I. Crit. T. angegeben ist, so erhält man

$$\Delta H = 11760 \text{ cal,}$$

also eine Zahl, welche schon der berechneten sehr nahe kommt, so daß man nur jenen für die salpetrige Säure als richtig ansehen wird und vielleicht darf man sagen, daß der Wert 28,91 um etwa 300 cal noch zu hoch sein dürfte<sup>1)</sup>.

Für die freie Energie des zum Gleichgewicht führenden Vorganges, Gleichung 11, finden wir im untersuchten Temperaturintervall (12,5 bis 30,0°)

$$\Delta F^0 = 10720 - 42,67 T \quad (17)$$

und für die Gleichgewichtskonstante den Ausdruck

$$\log K_0 = 9,3212 - \frac{2341,3}{T}. \quad (18)$$

Für 25° ergibt sich  $K_0 = 29,3$ . Für diese Temperatur finden LEWIS und EDGAR, l. c., nach Berücksichtigung der Aktivität<sup>2)</sup>  $K_{25}^0 = 31$ . ABEL und SCHMID (11) erhalten aus ihren Untersuchungen über die Zersetzung der salpetrigen Säure auf kinetischem Wege  $K_{25}^0 = 29$ , also einen identischen Wert.

Mit Rücksicht auf Gl. 13a und 16 ergibt sich der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure ( $\gamma$ ) in der Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration  $a$  durch die Gleichung

$$(\gamma) = 1 + 0,048a.$$

Für einige Werte von  $a$  ausgerechnet, findet man folgende kleine Tabelle:

$a$	0,01	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0
$(\gamma)$	1,00 <sub>0</sub>	1,00 <sub>0</sub>	1,01 <sub>0</sub>	1,02 <sub>4</sub>	1,03 <sub>3</sub>	1,05 <sub>0</sub>

<sup>1)</sup> Das Gesagte ist richtig, wenn die Bildungswärme für NO richtig ist, die der anderen zwei Molekelarten ist wohl außer Zweifel.

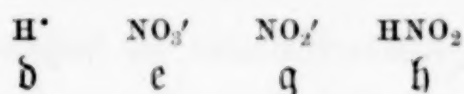
<sup>2)</sup> Thermodynamik S. 524.



Eine Tabelle, welche die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure von ionaler Konzentration darstellt, haben ABEL und SCHMID (11) angegeben.

Bemerkung: Die Konstante  $K$  ist bis zu einem Verdünnungsgebiet gerechnet, wo ein Anbringen der Korrektur wegen der Dissoziation der salpetrigen Säure noch nicht notwendig ist bzw. exakt nicht möglich ist. Es muß aber betont werden, daß bei der größten hier untersuchten Verdünnung, also bei etwa  $a = 0,015$ , eine solche vielleicht schon angebracht wäre. Nehmen wir nämlich an, daß das DEBYE-HÜCKEL'sche Grenzgesetz noch bei dieser Verdünnung gelte, so können wir den Grad der Dissoziation der salpetrigen Säure neben der Salpetersäure genauer ausrechnen.

Wir haben die folgenden Molekelarten



und die Gleichungen

$$e = a$$

$$b = g + h$$

$$d = e + g$$

$$k_s = \frac{(d)(g)}{h(\gamma)}$$

$$(d) = d \cdot \gamma = d \cdot 10^{-0,5\sqrt{a}}$$

$$(g) = g \cdot \gamma = g \cdot 10^{-0,5\sqrt{a}},$$

mithin

$$g = -\frac{1}{2} \left( a + k_s \cdot 10^{\sqrt{a}} \right) + \sqrt{\frac{(a + k_s \cdot 10^{\sqrt{a}})^2}{4} + k_s \cdot b \cdot 10^{\sqrt{a}}} \quad (20)$$

Die Berücksichtigung von  $g$  würde demnach unseren Wert für  $K$  bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen etwas ändern, da aber einerseits diese Rechnung für Werte von  $a$  größer als  $1/100$  n kaum exakte Zahlen geben wird und andererseits weniger Beobachtungen bei dieser Konzentration gemacht worden sind, lassen wir die  $K$ -Werte ungeändert.

Die Frage, inwieweit eine Vernachlässigung von  $g$  bei höheren  $a$ -Werten berechtigt ist, kann auf Grund einer Rechnung nicht ent-

<sup>1)</sup> Über den Grad der Dissoziation der salpetrigen Säure bei Gegenwart der Salpetersäure gibt folgende Zusammenstellung ein Bild (12,5°)

$a$	0,02	0,02	0,01
$b$	0,02	0,01	0,01
$g$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

schieden werden. Das System hängt an dem Verhalten eines schwachen Elektrolyten ( $\text{HNO}_2$ ) in Lösung bei Gegenwart eines starken ( $\text{HNO}_3$ ). Mit solchen Systemen befaßt sich eine Untersuchung von H. S. HARNED und R. A. ROBINSON (23)<sup>1)</sup>. Wir sehen aus dieser Untersuchung z. B., daß die Essigsäure [Dissoziationskonstante  $1,8 \cdot 10^{-5}$  ( $25^\circ$ )] bei Zusatz von Salz ihre Dissoziation zuerst erhöht, bei weiterem Zusatz ein Maximum erreicht und bei größerem Salzzusatz wieder sinkt. Man bemerkt, daß sich der Dissoziationsgrad innerhalb 0,05 bis 1 molar Konzentration eines monomonovalent zusammengesetzten Salzes nur sehr wenig ändert, so daß wir dasselbe auch in unserem System zu erwarten haben werden. Eine numerische Übertragung des Verhaltens von Essigsäure bei Anwesenheit von Salzen auf unseren Fall wäre sehr gewagt und soll deshalb unterbleiben.

**Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure bei 12,5 und 30,0°.**

Um die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der Salpetersäure, deren  $\gamma'$  für den Gefrierpunkt  $T'$  bekannt ist, auf 12,5 und 30,0° durchzuführen, benutzen wir die Gleichung, welche für einen binären Elektrolyten gilt.

$$\log \gamma = \log \gamma' + \frac{1}{2} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_2 dT}{2,3 R T^2}. \quad (21)$$

In diesem Ausdruck aber ist der partielle molare Wärmeinhalt  $\bar{L}_2$  von der Temperatur selbst allgemein abhängig. Es ist nach der Definition

$$\frac{d\bar{L}_2}{dT} = \bar{c}_2 - c_2^0 \quad (22)$$

Um also  $\bar{L}_2$  als Funktion von  $T$  auszudrücken, bedürfen wir der Kenntnis der partiellen molaren Wärmekapazitäten der Salpetersäure  $\bar{c}_2$ . Solche Messungen sind im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien unter Leitung von ABEL und REDLICH von P. ROSENFELD ausgeführt worden. Genannte Herren haben uns ihre diesbezüglichen interessanten Messungen schon jetzt in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Es ist die partielle molare Wärmekapazität der Salpetersäure durch die folgende Gleichung gegeben

$$\frac{\bar{c}_2}{M_1 w_0} = -1,0236 + 15,66r - 46,98r^2 + 3,66r^{1/2} + \left. \begin{aligned} &+ (t - 20)(0,212 - 0,1877r - 1,703r^2). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

<sup>1)</sup> Theoretische Ansätze für dieses Verhalten siehe bei ONSAGER (42).

<sup>2)</sup> Wir lassen den Index  $p$  aus, welcher ausdrücken soll, daß die Messung der Wärmekapazität bei konstantem Druck ausgeführt worden ist.  $c_2^0$  = Wärmeinhalt pro Mol bei unendlich stark verdünnter Lösung,  $r = 0$ .



$M_1$  = Molgewicht des Wassers = 18,01,  $w_0$  = spezifische Wärme des reinen Wassers pro Grad bei der gleichen Temperatur und  $r = n_2/n_1$ .  $n_2$  = Mole  $\text{HNO}_3$ ,  $n_1$  = Mole  $\text{H}_2\text{O}$ . Da wir alles auf 1000 g Wasser beziehen, so ist  $n_1 = 55,5$ . Die Formel ist gültig in den Temperaturgrenzen 10–30° C und für den Konzentrationsbereich bis 10  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1  $\text{HNO}_3$ . Sie zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit des partiellen molaren Wärmeinhaltes. Aus diesem Grunde müssen wir etwas abweichend von den bisher aufgestellten Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit von  $\bar{L}_2$  von  $T$  vorgehen, um die Gleichung auswerten zu können. Es ist ( $w_0$  setzen wir in den folgenden Gleichungen = 1)

$$\frac{d^2 \bar{L}_2}{dT^2} = \frac{d(\bar{c}_2 - c_2^0)}{dT} = 18,01 (-0,1877r - 1,703r^2).$$

Integriert bekommt man

$$\frac{d \bar{L}_2}{dT} = 18,01 (-0,1877r - 1,703r^2) T + \text{const.}$$

Die Integrationskonstante ist für die Definitionsgleichung 22 bestimmt, die wir für die Gegend von  $t = 20^\circ$  festlegen.

$$\text{const.} = (\bar{c}_2 - c_2^0)_{20^\circ} + 18,01 (-0,1877r + 1,703r^2) T.$$

Es ist ferner

$$\bar{L}_2 = 18,01 (-0,0938r - 0,851r^2) T^2 + \text{const. } T + \text{const.}'$$

oder

$$\bar{L}_2 = (\bar{c}_2 - c_2^0)_{20^\circ} T + 18,01 (0,0938r + 0,851r^2) T^2 + \text{const.}' \left. \vphantom{\bar{L}_2} \right\} (24)$$

$$= \tau T + \tau_1 T^2 + \text{const.}'$$

Kennen wir  $\bar{L}_2$  für eine bestimmte Zusammensetzung  $r$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$ , so läßt sich aus dieser Gleichung  $\text{const.}'$  ausrechnen. Dann gibt uns diese Gleichung die Abhängigkeit des partiellen molaren Wärmeinhaltes der Salpetersäure von der Temperatur für eine bestimmte Zusammensetzung. So muß man für jede andere Zusammensetzung, für die  $\bar{L}_2$  bekannt ist, einen formal zwar gleichen Ausdruck erhalten, aber die Zahlenwerte darin sind geändert.

Es muß also für jede bestimmte Konzentration die Gleichung 24 bestimmt werden und diese dann in die Gleichung 21 eingesetzt werden. Man erhält dann ein Integral von der Form

$$\log \gamma = \log \gamma' - \frac{1}{2 \cdot 2,3 \cdot R} \left[ 2,3 \tau \log \frac{T''}{T'} + \bar{L}_2 \frac{T'' - T'}{T T''} - \right. \\ \left. - \tau T \frac{T'' - T'}{T' T''} - \tau_1 (T'' - T) \left( \frac{T^2}{T' T''} - 1 \right) \right] \quad (25)$$

schieden werden. Das System hängt an dem Verhalten eines schwachen Elektrolyten ( $\text{HNO}_2$ ) in Lösung bei Gegenwart eines starken ( $\text{HNO}_3$ ). Mit solchen Systemen befaßt sich eine Untersuchung von H. S. HARNED und R. A. ROBINSON (23)<sup>1)</sup>. Wir sehen aus dieser Untersuchung z. B., daß die Essigsäure [Dissoziationskonstante  $1,8 \cdot 10^{-5}$  (25°)] bei Zusatz von Salz ihre Dissoziation zuerst erhöht, bei weiterem Zusatz ein Maximum erreicht und bei größerem Salzzusatz wieder sinkt. Man bemerkt, daß sich der Dissoziationsgrad innerhalb 0,05 bis 1 molar Konzentration eines monomonovalent zusammengesetzten Salzes nur sehr wenig ändert, so daß wir dasselbe auch in unserem System zu erwarten haben werden. Eine numerische Übertragung des Verhaltens von Essigsäure bei Anwesenheit von Salzen auf unseren Fall wäre sehr gewagt und soll deshalb unterbleiben.

**Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure bei 12,5 und 30,0°.**

Um die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der Salpetersäure, deren  $\gamma'$  für den Gefrierpunkt  $T'$  bekannt ist, auf 12,5 und 30,0° durchzuführen, benutzen wir die Gleichung, welche für einen binären Elektrolyten gilt.

$$\log \gamma = \log \gamma' - \frac{1}{2} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_2}{2,3 R T^2} dT. \quad (21)$$

In diesem Ausdruck aber ist der partielle molare Wärmeinhalt  $\bar{L}_2$  von der Temperatur selbst allgemein abhängig. Es ist nach der Definition

$$\frac{d\bar{L}_2}{dT} = \bar{c}_2 - c_2^0 \quad (22)$$

Um also  $\bar{L}_2$  als Funktion von  $T$  auszudrücken, bedürfen wir der Kenntnis der partiellen molaren Wärmekapazitäten der Salpetersäure  $\bar{c}_2$ . Solche Messungen sind im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien unter Leitung von ABEL und REDLICH von P. ROSENFELD ausgeführt worden. Genannte Herren haben uns ihre diesbezüglichen interessanten Messungen schon jetzt in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Es ist die partielle molare Wärmekapazität der Salpetersäure durch die folgende Gleichung gegeben

$$\frac{\bar{c}_2}{M_1 w_0} = \left. \begin{aligned} &- 1,0236 + 15,66r - 46,98r^2 + 3,66r^{1/2} + \\ &+ (t - 20)(0,212 - 0,1877r - 1,703r^2). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

<sup>1)</sup> Theoretische Ansätze für dieses Verhalten siehe bei ONSAGER (42).

<sup>2)</sup> Wir lassen den Index  $p$  aus, welcher ausdrücken soll, daß die Messung der Wärmekapazität bei konstantem Druck ausgeführt worden ist.  $c_2^0$  = Wärmeinhalt pro Mol bei unendlich stark verdünnter Lösung,  $r = 0$ .



$M_1$  = Molgewicht des Wassers = 18,01,  $w_0$  = spezifische Wärme des reinen Wassers pro Grad bei der gleichen Temperatur und  $r = n_2/n_1$ .  $n_2$  = Mole  $\text{HNO}_3$ ,  $n_1$  = Mole  $\text{H}_2\text{O}$ . Da wir alles auf 1000 g Wasser beziehen, so ist  $n_1 = 55,5$ . Die Formel ist gültig in den Temperaturgrenzen 10–30° C und für den Konzentrationsbereich bis 10  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1  $\text{HNO}_3$ . Sie zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit des partiellen molaren Wärmeinhaltes. Aus diesem Grunde müssen wir etwas abweichend von den bisher aufgestellten Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit von  $\bar{L}$ , von  $T$  vorgehen, um die Gleichung auswerten zu können. Es ist ( $w_0$  setzen wir in den folgenden Gleichungen = 1)

$$\frac{d^2 \bar{L}_2}{dT^2} = \frac{d(\bar{c}_2 - c_2^0)}{dT} = 18,01 (-0,1877r - 1,703r^2).$$

Integriert bekommt man

$$\frac{d \bar{L}_2}{dT} = 18,01 (-0,1877r - 1,703r^2) T + \text{const.}$$

Die Integrationskonstante ist für die Definitionsgleichung 22 bestimmt, die wir für die Gegend von  $t = 20^\circ$  festlegen.

$$\text{const.} = (\bar{c}_2 - c_2^0)_{200} + 18,01 (-0,1877r + 1,703r^2) T.$$

Es ist ferner

$$\bar{L}_2 = 18,01 (-0,0938r - 0,851r^2) T^2 + \text{const. } T + \text{const.}'$$

oder

$$\left. \begin{aligned} \bar{L}_2 &= (\bar{c}_2 - c_2^0)_{200} T + 18,01 (0,0938r + 0,851r^2) T^2 + \text{const.}' \\ &= \tau T + \tau_1 T^2 + \text{const.}' \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Kennen wir  $\bar{L}_2$  für eine bestimmte Zusammensetzung  $r$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$ , so läßt sich aus dieser Gleichung  $\text{const.}'$  ausrechnen. Dann gibt uns diese Gleichung die Abhängigkeit des partiellen molaren Wärmeinhaltes der Salpetersäure von der Temperatur für eine bestimmte Zusammensetzung. So muß man für jede andere Zusammensetzung, für die  $\bar{L}_2$  bekannt ist, einen formal zwar gleichen Ausdruck erhalten, aber die Zahlenwerte darin sind geändert.

Es muß also für jede bestimmte Konzentration die Gleichung 24 bestimmt werden und diese dann in die Gleichung 21 eingesetzt werden. Man erhält dann ein Integral von der Form

$$\log \gamma = \log \gamma' - \frac{1}{2 \cdot 2,3 \cdot R} \left[ 2,3 \tau \log \frac{T''}{T'} + \bar{L}_2 \frac{T'' - T'}{T T''} - \right. \\ \left. - \tau T \frac{T'' - T'}{T' T''} - \tau_1 (T'' - T) \left( \frac{T^2}{T' T''} - 1 \right) \right]. \quad (25)$$

In dieser Gleichung ist immer  $T = 273 + 20$ ;  $T'$  jedesmal die Gefriertemperatur der Lösung, deren  $\bar{L}_2$  und  $\gamma'$  bekannt sind.  $T'$  und  $\gamma'$  sind den Tabellen von ABEL, REDLICH und v. LENGYEL (19) entnommen. Für  $T''$  wird  $T' + 12,5$  bzw.  $T' + 30,0$  eingesetzt.

Für die Rechnung haben wir den Gültigkeitsbereich der Gleichung 23 etwas willkürlich bis auf  $T'$ , also um  $0^\circ$  herum ausgedehnt. Ferner haben wir  $\bar{L}_2 = 100$  cal für eine Lösung  $n_2 = 1$  als bestimmt festgesetzt (vgl. unten). Da  $\bar{L}_2$  mit abnehmendem  $n_2$  ebenfalls abnehmen muß, wurde für  $n_2 = 0,7$   $\bar{L}_2 = 70$ ,  $n_2 = 0,5$   $\bar{L}_2 = 50$  und so fort, vorderhand eingesetzt. Wie  $\bar{L}_2$  bestimmt worden ist, gibt der nächste Abschnitt S. 211 Aufschluß.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$m$	$\gamma'$ (Gefr.-P.)	$\gamma$ (12,5°)	$\gamma$ (30,0°)	$\gamma$ (12,5°)	$\gamma$ (30,0°)	$a_1$
1,0	0,7057	0,734	0,719 <sub>9</sub>	0,734	0,719 <sub>9</sub>	0,965
0,7	0,7039	0,714	0,714 <sub>2</sub>	0,714	0,708	0,976
0,5	0,7079	0,718	0,708 <sub>7</sub>	0,717	0,710	0,983
0,3	0,7258	0,730	0,726	0,730	0,726	0,989
0,1	0,7836	0,785	0,783	0,785	0,783	0,996
0,01	0,9051	0,905 <sub>8</sub>	0,905	0,905 <sub>8</sub>	0,905	0,999

graphisch ausgeglichen

Die ermittelten Werte von  $\gamma$  für die zwei Temperaturen wurden dann noch graphisch ausgeglichen, was notwendig war, da  $\bar{L}_2$  etwas willkürlich für die Abnahme mit  $n_2$  angenommen worden ist. Diese Kurven für die zwei Temperaturen sind es, aus welchen die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  für die Gleichgewichtskonzentrationen ( $a$ ) in den einzelnen Versuchen entnommen worden sind, um damit die Gleichgewichtskonstante und das Normalpotential auszurechnen.

Da nach unserer Grundgleichung 11 an der Reaktion auch Wasser sich beteiligt, so muß man in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante auch die Aktivität des Wassers einsetzen. Die Aktivität des Wassers  $a_1$  ist durch die Gleichung ( $N$  = Molenbruch des Lösungsmittels 1 bzw. des gelösten Stoffes 2)

$$d \log a_1 = - \frac{N_1}{N_2} d \log a_2 \quad (26)$$

bestimmt. Setzen wir  $N_1/N_2 = (a)/55,5$  und für  $a_2 = (a)^2 \gamma^2$ , so erhält man nach einer Umformung (24)

$$\log a_1 = \frac{-2(a)}{55,5 \cdot 2,3} - \frac{2}{55,5} \int_0^{(a)} (a) d \log \gamma.$$



Mit Hilfe dieser Gleichung kann man aus dem Aktivitätskoeffizienten der gelösten Salpetersäure bei einer bestimmten Temperatur die Aktivität des Wassers bei derselben Temperatur berechnen. Die Planimetrierung des zweiten Ausdruckes der Gleichung zeigt einen so kleinen Wert gegenüber dem ersten, daß man unbedenklich den Integrationsausdruck in dem für uns in Frage kommenden Konzentrationsbereich bis  $1/n\text{-HNO}_3$  vernachlässigen kann. Man erhält dann für  $a_1$  einen temperaturunabhängigen Wert, den man direkt der Kurve entnimmt, welche man nach den Tabellen von ABEL, REDLICH und v. LENGYEL (19) zeichnen kann.

#### Der partielle molare Wärmeinhalt.

Es ist der partielle molare Wärmeinhalt  $\bar{L}_2$  der Salpetersäure noch nicht gemessen worden. Wir können aber aus den vorliegenden Messungen der Verdünnungswärme der Salpetersäure von THOMSEN diese Größe ungefähr ableiten.

Aus der Definitionsgleichung

$$\frac{q}{dn_2} = \bar{L}_2 - L_{2(\text{HNO}_3)}. \quad (27)$$

findet man, daß bei der Lösung der Salpetersäure in einer großen Wassermenge in der so erhaltenen Lösung  $\bar{L}_2 = 0$  ist und die gemessene Wärmetönung pro Mol  $\text{HNO}_3$  unmittelbar  $L_{2(\text{HNO}_3)}$  gibt. Aus den THOMSEN'schen Messungen erhält man ( $n_2$  = Mole  $\text{HNO}_3$  in 1000 g Wasser):

$n_2$	2,77	1,38	0,694	0,554	0,346	0,173
$-q$	20,66	10,28	5,15	4,121	2,578	1,296 Cal.

Aus diesen Zahlen ergibt sich dann ungefähr  $L_{2(\text{HNO}_3)}$  zu 7500 cal. Mit Berücksichtigung der zwei Messungen der Verdünnungswärmen stark verdünnter Salpetersäuren von ROTH (LANDOLT-BÖRNSTEIN, ROTH-Tabellen, Erg.-Bd.) kann man wohl bei unserem erstrebten Genauigkeitsgrad annehmen, daß abwärts 1,38 n eine schätzungsweise Berechnung von  $L_{2(\text{HNO}_3)}$  zulässig ist.

Aus 27 kann man noch ableiten, daß sobald  $dq/dn_2$  bekannt ist,  $\bar{L}_2$  durch die Gleichung

$$\bar{L}_2 = \frac{dq}{dn_2} - L_{2(\text{HNO}_3)} \quad ^1)$$

<sup>1)</sup> Richtiger

$$\bar{L}_2 + n_2 \frac{d\bar{L}_2}{dn_2} = \left( \frac{dq}{dn_2} \right) - L_{2(\text{HNO}_3)}.$$

Es gibt aber eine Integration dieser Gleichung den obigen Ausdruck, sobald  $dq/dn_2$  konstant gesetzt wird, was in diesem Fall experimentell bis zu sehr kleinen Werten von  $n_2$  jedenfalls gerechtfertigt wird.

gegeben ist. Trägt man nach der Tabelle  $q$  gegen  $n_2$  auf, so ergibt sich für den partiellen molaren Wärmeinhalt der Salpetersäure in dem Konzentrationsbereich  $n_2 = 0,1$  bis  $n_2 = 1$   $\bar{L}_2 = 100$  cal. Da sich die Messungen von THOMSEN auf ungefähr Zimmertemperatur beziehen, wird dieser Wert von  $L_2$  für  $t = 20^\circ$  als richtig angenommen. Ob dieser in dem Bereich wirklich konstant ist, läßt sich auf Grund der heute vorliegenden Messungen nicht sagen, er muß jedenfalls einmal mit abnehmenden  $n_2$  gegen Null konvergieren.

**Die Messung des Gleichgewichtspotentials und Berechnung des Normalpotentials.**

Das Potential kann bestimmt werden, nachdem der Thermostatenkasten um  $180^\circ$  gedreht wird, durch Vermittlung der platinieren Elektrode  $e_3$ , welche in  $r$  eingeschmolzen ist;  $k$  tauchte in die Lösung des Zwischenelektrolyten ein. Die Messung des Potentials erfolgte nach der gewöhnlichen POGGENDORFF'schen Kompensationsmethode mit zwei Stöpselrheostaten von gleichem Widerstand, Meßakkumulator und einem geeichten Westonelement als Normalelement, Als Nullinstrument diente ein empfindliches Capillarelektrometer, als Bezugselektrode wurde eine 1/1 n - Kalomelelektrode verwendet und zwar wurden davon mehrere hergestellt, zwei bis drei wurden dann bei einer Messung verwendet, die meist alle zu identischen Werten führten. Traten kleine Differenzen auf, so wurde das Mittel genommen.

Als Zwischenelektrolyten, dessen Verwendung unvermeidlich in unserem Falle ist, diente der Reihe nach eine gesättigte, eine halbgesättigte Kaliumchloridlösung und dann eine konzentrierte Ammonitratlösung<sup>1)</sup>. Die Potentiale stellen sich relativ rasch ein, nur bei den stärkeren Verdünnungen mußte diesbezüglich einige Vorsicht angewendet werden.

Durch die gewählten Zwischenelektrolytlösungen wird eine Eliminierung oder Abschätzung der Flüssigkeitspotentiale angestrebt. Die beiden Messungen mit Kaliumchloridlösungen dienten dazu, um nach BJERRUM (25) die Korrektur des gefundenen Potentials vorzunehmen, indem man die Differenz der Potentiale, die sich ergeben, wenn die beiden Lösungen verwendet werden, zu dem Werte des Potentials bei der gesättigten Kaliumchloridlösung als Zwischenelektrolyt addiert

---

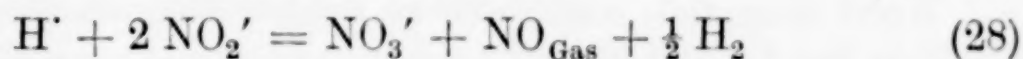
<sup>1)</sup> Die damit erhaltenen Potentiale weichen nicht selten stark von denen mit KCl als Zwischenelektrolyt erhaltenen ab. Man hat sie deshalb selten und dann nur zu etwaigen Korrekturen verwendet.



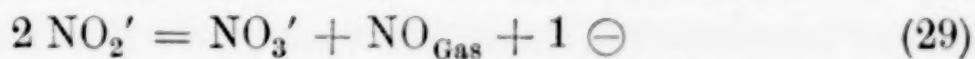
wird<sup>1)</sup>. A. ATEN und VAN DALFSEN (26) kommen in einer sehr eingehenden Arbeit zu dem Ergebnis, daß diese Methode zwar nicht ganz richtige Werte liefert, aber doch noch am besten ist. FALES und VOSBURG (27) finden, daß eine 0,1 bis 1 n-HCl gegen 4,1 n-KCl-Lösung kein Flüssigkeitspotential zeigt<sup>2)</sup>. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wo Flüssigkeitspotentiale in Frage kommen, wenn sofort nach der Herstellung der Flüssigkeitsverbindung die Messungen durchgeführt werden, woran wir uns auch immer hielten (30). Das gegen die Normalkalomelektrode gefundene Potential wird nun auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode bezogen.

Die Temperatur der  $\frac{1}{1}$ -Kalomelektrode war die des Zimmers, welche sich während der Messung kaum änderte, aber bei den einzelnen Versuchen verschieden war. Es war deshalb, außer der Kenntnis des Potentials der Normalcalomelektrode gegen die Wasserstoffelektrode, auch die des Temperaturkoeffizienten notwendig. (Vgl. Bemerkung S. 217.)

Hat man das Potential der Wasserstoffelektrode eingeführt, so hat man also eine Kette gemessen, in welcher sich der chemische Vorgang



abspielt. In diesem ist das Potential des Halbelementes



für uns von besonderer Bedeutung, in welcher dieser elektrochemische Vorgang vor sich geht. Für diesen muß die Gleichung gelten, wenn  $E^0$  das Normalpotential desselben bedeutet,

$$E = E^0 - \frac{R T}{1 \mathfrak{F}} \ln \frac{(\text{NO}_3')(\text{NO})}{(\text{NO}_2')^2}.$$

Man hat für  $(\text{NO}_3')$ ,  $(\text{NO}_2')$  und  $(\text{NO})$  die entsprechenden Aktivitäten bei  $T$  einzusetzen.  $\text{NO}$  setzen wir gleich dem Partialdruck in Atmosphären  $= p_{\text{NO}}$ . (Vgl. Bemerkung S. 215.)

Berücksichtigen wir die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure<sup>3)</sup> bei der Temperatur  $T$

<sup>1)</sup> Eine Prüfung dieses Extrapolationsverfahrens siehe nachfolgendes Zitat B. u. U.

<sup>2)</sup> Siehe jedoch BJERRUM u. UNMACK (28), ferner auch SCATCHARD (29).

<sup>3)</sup> Wir haben die Zahlenwerte für die Dissoziationskonstante  $k_s$  der salpetrigen Säure, wie sie bisher angegeben werden, einer experimentellen Prüfung unterzogen, und verwenden die Werte, welche sich in der Publikation von KLEMENC und HAYEK (31) vorfinden.

12,5°:  $k_s = 4,6 (\pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ ; 30,0°:  $k_s = 6,0 (\pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ .

$$k_s = \frac{(H')(NO_3')}{(HNO_2)},$$

so erhält man

$$E = E^0 - \frac{RT}{1 \cdot 95} \ln \frac{(NO_3') p_{NO} (H')^2}{k_s^2 (HNO_2)^2}.$$

Ist  $(a)$  die Konzentration Mol/1000 g der Salpetersäure in dem System, dessen Potential  $E$  gemessen worden ist, so beträgt die mittlere Aktivität von  $(NO_3') = (H') = (a) \gamma$ . Setzt man den Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten salpetrigen Säure gleich  $(\gamma)$ , so ist endlich

$$E = E^0 - 0,0001984 T \log \frac{(a)^3 \cdot \gamma^3 \cdot p_{NO}}{k_s^2 (HNO_2)^2 (\gamma)^2}. \quad (30)$$

$(\gamma)$  ist der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure bei der Konzentration  $(a)$  der Salpetersäure. (Vgl. Tabelle S. 206.)

Ist der Vorgang 29 wirklich derjenige, auf den die Elektrode anspricht, so muß sich nach dem Einsetzen der entsprechenden Werte in diese Gleichung 30 und dem experimentell gefundenen Werte  $E$  der konstante Wert  $E^0$  für das Normalpotential ergeben.

Wenn man sich nun diese so ausgerechneten Werte für  $-E^0$  in den Tabellen 1 und 2 für 12,5 und 30,0° ansieht, so sieht man sofort, daß die Konzentrationen von  $a$  bis etwa  $1/10$ -n dieses Verhalten bei beiden Temperaturen tatsächlich innerhalb der Versuchsfehler vollkommen erfüllt ist.

Damit ist endgültig entschieden, daß der von PICK (32) zuerst aufgezeigte Vorgang 29 es ist, auf den die unangreifbare Elektrode in dem Gleichgewichtssystem  $HNO_3$ - $HNO_2$ - $NO$  anspricht. Wie weit der Konzentrationsbereich sich erstreckt, in welchem wir das Vorhandensein dieses Verhaltens noch feststellen können, ist durch vorliegende Arbeit abgesteckt.

Es fällt auf, daß bei 30,0° Konstanz bis beinahe zu den höchsten untersuchten Konzentrationen noch weiter geht, während bei 12,5° von  $a = 0,3$  an ein ganz ausgesprochener Gang zu bemerken ist. Dieser kommt nicht von der Seite des Gleichgewichtes Lösung-Gas, wie dies noch besonders in der Bemerkung S. 215 ausgeführt ist. Wir haben vielmehr aus diesem Verhalten zu schließen, daß der Gang von einer Nebenreaktion her stammt, welche den bei kleinen Konzentrationen vorhandenen Elektrodenvorgang von etwa  $a = 0,3$  an zu überdecken anfängt. Diese Reaktion macht sich für 12,5° bei einer viel kleineren Konzentration bemerkbar als bei 30,0°. Es ist nicht schwer, zu sagen, daß diese Reaktion bereits die Bildung von



$\text{N}_2\text{O}_3$  sein wird. Man erkennt nämlich, daß bei den Gleichgewichtsuntersuchungen bald über 1/n-Salpetersäure die Gleichgewichtslösung blau gefärbt ist und zwar tritt diese Färbung bei der gleichen Salpetersäurekonzentration bei  $12,5^\circ$  früher und viel stärker auf, als bei  $30,0^\circ$ . Analytisch ist dieser Vorgang freilich nicht faßbar und wird auf die Berechnung der Gleichgewichtskonstante in dem untersuchten Konzentrationsbereich noch gar keine Wirkung ausüben. Die viel empfindlichere Messung des Potentials hingegen kann genügen, um das Auftreten eines neuen Gleichgewichtspartners anzuzeigen.

Man kann nun auf Grund der experimentell gefundenen Werte für  $-E^0$  das Mittel aus allen Messungen ziehen, und zwar haben wir diese für  $12,5^\circ$  bis zu der Konzentration  $a = 0,12$  und bei  $30,0^\circ$  bis  $a = 0,3$  verwendet. Man findet unter Berücksichtigung des verschiedenen Gewichts der einzelnen Messungen für  $-E^0$

	$-E^0$	$-E_{\text{ber.}}^0$
$12,5^\circ$	0,531 [ $\pm 0,002$ ] Volt	0,554 ( $\pm 0,022$ ) Volt
$30,0^\circ$	0,521 [ $\pm 0,001$ ] „	0,505 ( $\pm 0,022$ ) „

In der eckigen Klammer steht der mittlere Fehler des Mittelwertes, der absolute Fehler wird höher sein.

Die Gleichungen, welche nun das Potential in einem in Gleichgewicht befindlichem System  $\text{HNO}_3\text{--HNO}_2\text{--NO}$  bei zwei Temperaturen, bei unendlich verdünnter Lösung bis zu den soeben genannten Konzentrationen von  $(a)$  angeben, lauten

$$12,5^\circ \quad E = -0,531 - 0,0566 \log \frac{(a)^3 \cdot \gamma^3 \cdot p_{\text{NO}}}{k_s^2 (\text{HNO}_2)^2 (\gamma)^2} \quad (31)$$

$$30,0^\circ \quad E = -0,521 - 0,0601 \log \frac{(a)^3 \cdot \gamma^3 \cdot p_{\text{NO}}}{k_s^2 (\text{HNO}_2)^2 (\gamma)^2} \quad (32)$$

Bemerkung. Wir setzen die Aktivität des Gases in der Lösung gleich der Aktivität desselben im Gasraum, diese setzen wir (zufolge des noch kleinen Druckes) gleich dem Partialdruck im Gleichgewicht.

Würden wir statt dieser Betrachtung das gelöste Gas berücksichtigen, so hätte man nun zu bedenken, daß diesem in der Lösung durch die Anwesenheit des Elektrolyten ein Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{gas}}$  zukommen wird. Ist nämlich  $k_1 = m/P$  das stöchiometrische Gleichgewicht ( $m$  = Molarität des gelösten Gases in reinem Wasser und  $P$  = Druck in Atmosphären), so lautet die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{\text{Aktivität des Gases in der Lösung}}{\text{Aktivität des Gases im Gasraum}} = \frac{\bar{a}_{\text{Gas}} a_q}{\bar{a}_{\text{Gas}}} = \frac{a_4}{\bar{a}_{\text{Gas}}} \quad (33)$$

Es ist dann  $\bar{a}_{\text{Gas}} \text{ aq} = m \gamma_{\text{Gas}}$ , und da die Lösung sehr stark verdünnt ist, wird  $\gamma_{\text{Gas}}$  von 1 nicht stark verschieden sein, wonach also  $\bar{a}_{\text{Gas}} \cdot \text{aq} = m$  ist. Setzen wir dem Übereinkommen gemäß  $\bar{a}_{\text{Gas}} = P$ , so sieht man, daß im reinen Lösungsmittel  $k = k_1$  ist. Ist jedoch das Gas in einem Lösungsmittel gelöst, welches andere Stoffe noch gelöst enthält, so wird, wie man weiß, die Gaslöslichkeit darin gegenüber dem reinen Lösungsmittel geändert, was wir durch eine Änderung der Aktivität des gelösten Gases darstellen können. Wir schreiben jetzt  $a_{\text{Gas}} \text{ aq} = \gamma_{\text{Gas}} \cdot m$  und die Gleichgewichtskonstante lautet

$$k = \frac{\gamma_{\text{Gas}} \cdot m}{P} = \gamma_{\text{Gas}} \cdot k_1.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich aus den experimentell bekannten Größen  $k$  und  $k_1$  der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{Gas}}$  des gelösten Gases berechnen (22). Es ist dann auch  $a_{\text{Gas}} \cdot \text{aq} = a_4 = k P$ . Nun ist  $k$  vom Drucke unabhängig, so daß jedesmal die Aktivität des gelösten Stickoxydgases gleich ist proportional dem experimentell gemessenen Gleichgewichtsdruck.

Führen wir unsere thermodynamische Gleichung 30 an Stelle des Stickoxyddruckes die Aktivität des in Lösung befindlichen Stickoxydgases ein, so vermehrt sich der logarithmische Ausdruck um den konstanten Wert

$$- \frac{R T}{\mathfrak{F}} \ln k.$$

Das heißt aber<sup>1)</sup>, daß  $E^{0'}$  und  $E^0$  sich voneinander bei Berücksichtigung der wechselnden Aktivität des gelösten Stickoxyds nur um einen konstanten Wert unterscheiden, in welchem also keine Konzentration vorkommt. Es muß mithin ein in  $E^0$  (und auch in  $K$ ) von der Konzentration abhängiger Gang eine Ursache haben, welche nicht von der Seite des Gleichgewichtes Lösung-Gas herrührt. Ein zu erwarten gewesenes Ergebnis.

Bemerkung. Das Potential der  $1/1$ -n-Kalomelektrode gegen die Wasserstoffelektrode = Null, berechnet sich nach der Gleichung<sup>2)</sup>

$$E = - 0,2700 - \frac{R T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{[\text{Cl}']},$$

wobei für  $[\text{Cl}']$  der Aktivitätskoeffizient einer  $1/1$ -n (richtiger 1-molaren) KCl-Lösung einzusetzen ist. Zahlen für Aktivitätskoeffizienten

<sup>1)</sup> Wir schreiben  $E^{0'}$  für einen Augenblick deshalb, weil bei Berücksichtigung der Löslichkeit des Stickoxydes der Potentialwert eine andere numerische Größe wird.

<sup>2)</sup> Thermodynamik S. 375.



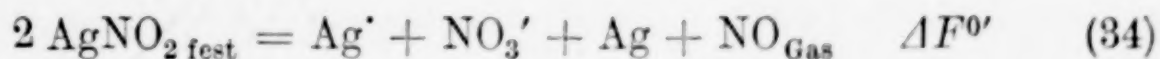
solcher Lösungen sind einmal von SCATCHARD (33), ferner von RANDALL und WHITE (34) angegeben. Man findet  $[Cl] = 0,605$  (S.), 0,601 (R. und W.). Mit Hilfe dieser Zahlen runden wir den berechneten Wert ab, und setzen für das Potential einer  $1/1$ -n-Kalomelektrode bei  $25^\circ$ ,  $E = -0,283$  Volt<sup>1)</sup>.

Für unsere Messungen war ferner die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der  $1/1$ -n-Elektrode notwendig. Dieser ließe sich nach den Richtlinien berechnen, wie sie LEWIS und RANDALL<sup>2)</sup> für Einzel Elektroden entwickelt hat. Da wir aber mit Zwischenelektrolyten arbeiten, wird man sich der experimentell bestimmten Werte bedienen müssen, welche dafür über die  $1/1$ -n-Kalomelektrode vorliegen. Temperaturkoeffizienten<sup>3)</sup> von diesen hat RICHARDS (35), ferner KOLTHOFF und TEKELENBURG (36) bestimmt, die praktisch denselben Wert, nämlich

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0006$$

angeben und mit dem wir auch gerechnet haben. Ist  $E_t$  das Potential, welches mit der Kalomelektrode bei  $t^\circ$  Zimmertemperatur gefunden worden ist, so ist das Potential z. B. bei  $12,5^\circ$   $E_{12,5} = E_t - 0,0006(t - 12,5)$ . Durch diese sicher mit Fehlern behaftete Rechnung wird eine gewisse Unsicherheit in unsere Werte für  $E^0$  hineingetragen. Der mögliche Fehler in  $E^0$  bei einer Messung kann  $\pm 0,004$  Volt sein. Es beträgt aber der mittlere Fehler der Einzelmessung bei  $(12,5^\circ) \pm 0,007$  und bei  $(30^\circ) \pm 0,006$  Volt.

Man kann den Wert des Normalpotentials des elektromotorischen Vorganges 29, den wir aus den Messungen des Gleichgewichtspotentials erhalten haben, auch aus den vorliegenden thermochemischen und thermodynamischen Daten berechnen. Zugrunde gelegt wird die von ABEGG und PICK (37) bestimmte, zu einem sehr gut definierten Gleichgewicht führende Reaktion<sup>4)</sup>



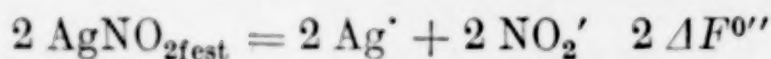
<sup>1)</sup> In J. Critical T. Bd. IV ist  $E = -0,280_5$  Volt gesetzt.

<sup>2)</sup> LEWIS u. RANDALL, Thermodynamik S. 396.

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung über Temperaturkoeffizienten von Kalomel-elektroden findet sich in der kürzlich erschienenen Arbeit von BJERRUM und UNMACK (28).

<sup>4)</sup> Siehe auch LEWIS u. ADAMS (38).

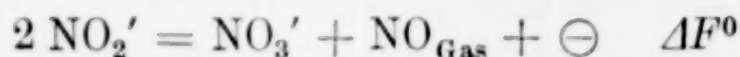
Kombinieren wir diese mit zwei anderen, ebenfalls meßbaren Reaktionen



und



so finden wir



Die durch Gleichung 34 dargestellte Reaktion ist bei 55° untersucht worden. Wir können mit Hilfe ihrer Wärmetönung  $\Delta H = 21200$  die freie Energie  $\Delta F^{0'}$  für 12,5° und 30° mit Berücksichtigung der Aktivität des gelösten  $\text{AgNO}_3$  berechnen<sup>1)</sup>. Für dieselben zwei Temperaturen finden wir  $\Delta F^{0''}$ , wenn wir das von ABEGG und PICK für 0 und 25° bestimmte Löslichkeitsprodukt  $L = [\text{Ag}^{\cdot}][\text{NO}_2']$  verwenden<sup>2)</sup>. Schließlich auch  $\Delta F^{0'''}$  aus dem von G. N. LEWIS (39) bestimmten Normalpotential für  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{\cdot}$ ,  $E^0 = -0,799$  (25°) und der Wärmetönung für diesen Vorgang  $\Delta H = 26,1$  cal mit Hilfe der HELMHOLTZ'schen Gleichung<sup>3)</sup>. Man findet der Reihe nach für 12,5 und 30,0° für  $\Delta F^0$  also 12799 und 11656 cal entsprechend den Normalpotentialen  $E^0_{\text{ber.}} = -0,554$  ( $\pm 0,022$ ) Volt für 12,5° und  $E^0_{\text{ber.}} = -0,505$  ( $\pm 0,022$ ) Volt für 30,0°. In den Klammern befindet sich der Wert des möglichen Gesamtmaximalfehlers in Volt, der für  $E^0_{\text{ber.}}$  anzusetzen sein dürfte.

In der Zusammensetzung S. 215 findet man, daß diese so berechneten Zahlen mit ihren Fehlergrenzen, mit den experimentell bestimmten Werten für das Normalpotential vollkommen übereinstimmen.

Eine prinzipiell gleiche Rechnung hat schon PICK (32) ausgeführt und in der gewählten Darstellungsform Übereinstimmung mit der elektromotorischen Messung von MOORE (40) festgestellt.

#### Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie schon oben angedeutet, wird diese durch Vermittlung der Platinelektroden  $e_1$  und  $e_2$  gemessen, wenn das Gleichgewichtsgefäß aufrechtsteht. Die Elektroden hatten in den Versuchen bis Nr. 128 je eine Oberfläche von 0,8 cm<sup>2</sup>, von diesem Versuche an eine solche von 1,7 cm<sup>2</sup>.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist nach der gewöhnlichen Methode mit Brücke, Telephon usw. ausgeführt. Der

1)  $\Delta F^{0'}_{12,5^\circ} = 4325$ ;  $\Delta F^{0'}_{30^\circ} = 3290$ .

2)  $\Delta F^{0''}_{12,5^\circ} = 5153$ ;  $\Delta F^{0''}_{30^\circ} = 4977$ .

3)  $\Delta F^{0'''} = 26100 - 25,8 T$ .



verwendete Widerstandssatz ist mehrfach im Laufe der Arbeit geprüft worden. Die Zellenkonstante (Kapazität) der Gefäße ist mit  $\frac{1}{50}$ - oder  $\frac{1}{100}$ -n-KCl mehrere Male im Laufe der Arbeit bestimmt bzw. kontrolliert worden, wobei die gleiche Flüssigkeitsmenge, nämlich  $120 \text{ cm}^3$ , in den Gleichgewichtskolben *A* eingefüllt wurde, wie sie bei den Gleichgewichtsversuchen immer betrug. Die Zellenkonstante war z. B. bei  $12,5^\circ$  bei der kleinsten Elektrode  $C = 10,36$  und änderte sich während mehrjähriger Benutzung wenig, bei der größeren Elektrode ist  $C = 7,943$ .

Die Genauigkeit der mitgeteilten Werte für die spezifische Leitfähigkeit beträgt im Durchschnitt etwa  $1\%$ . Wegen der relativ hohen Empfindlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit gegen eine Verstellung des Gleichgewichtsgefäßes zur einmal festgelegten Stellung (vgl. oben S. 187) sind etwas größere Schwankungen unvermeidlich.

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  bei den einzelnen Gleichgewichtsversuchen ist einmal als Kriterium für die Einstellung des Gleichgewichtes gebraucht worden. War diese nach einem weiteren Schütteln in der Dauer von etwa 12 Stunden konstant, so ist damit ein sicheres Zeichen für Einstellung des Gleichgewichtes gegeben. Es wurde jedoch der Zeitpunkt für die Aufarbeitung meist für viele Tage später angesetzt.

Für die Versuche in den Systemen bis 1-n-Salpetersäure wäre die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ferner eine Kontrolle für die Richtigkeit der oben angegebenen Beziehung

$$2) B = a,$$

d. h. es müßte die Leitfähigkeit  $\kappa$  in dem Gleichgewichtssystem gleich der Leitfähigkeit sein, welche der reinen Salpetersäurekonzentration entspricht, welche darin vorhanden ist. Dieser Methode bedienten sich LEWIS und EDGAR (7), die aber bald erkennen mußten, daß diese nur im stark verdünnten System richtige Werte liefern dürfte. Die gemessene Leitfähigkeit bedarf nur einer kleinen Korrektur in der stärkeren Verdünnung, wegen der Eigenleitfähigkeit  $\kappa_s$  der im Gleichgewicht vorhandenen salpetrigen Säure. (Vgl. Bemerkung S. 221.)

Um zu prüfen, ob die gemessene korrigierte Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{corr.}}$  bei der Temperatur  $t$  tatsächlich der Leitfähigkeit einer reinen Salpetersäure entspricht, wenn man ihr die Konzentration ( $B = a$ ) gibt, welche im Gleichgewicht gefunden worden ist, war es notwendig, in demselben Apparat bei der gleichen Menge Lösung

(120 cm<sup>3</sup>), bei derselben Temperatur und der gleichen Zellenkonstante<sup>1)</sup> Leitfähigkeiten reiner Salpetersäurelösungen bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen. Die so gefundenen Werte für  $\kappa$  werden dann als Funktion der Normalitäten (für dieselbe Temperatur geltend) in eine Kurve aufgetragen. Es werden in den folgenden Tabellen für 12,5 und 30,0° in einigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen die den experimentell gefundenen Werten für  $a_{\text{corr.}}$  die Werte von  $a_{\text{Ltfk.}}$  gegenübergestellt, welche sich ergeben, wenn die genannte Funktion für die reine Salpetersäure zugrunde gelegt wird und aus dem experimentell gefundenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{corr.}}$  die Salpetersäurekonzentration aus der Kurve abgelesen wird.

12,5°			30,0°		
Vers.-Nr.	$a_{\text{exp.}}$	$a_{\text{Ltfk.}}$	Vers.-Nr.	$a_{\text{exp.}}$	$a_{\text{Ltfk.}}$
132	0,0232	0,0235	149	0,0160	0,0180
93	0,0393	0,0392	148	0,0177	0,0188
94	0,0346	0,0388	147	0,0169	0,0176
97	0,0375	0,0392	73	0,0376	0,0388
98	0,0353	0,0392	75	0,0344	0,0369
99	0,0342	0,0391	76	0,0347	0,0372
100	0,0396	0,0390	53	0,0969	0,104
101	0,0371	0,0390	60	0,0906	0,0940
107	0,0746	0,0766	46	0,364	0,368
109	0,0774	0,0812	47	0,367	0,385
113	0,455	0,393	141	0,881	0,919
115	0,475	0,414	142	0,899	0,920
139	0,936	0,895			
136	0,942	0,923			

Wir glauben wohl aus diesen Zahlen den Schluß ziehen zu dürfen, daß in dem System  $\text{HNO}_3\text{--HNO}_2\text{--NO}$  innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes die Leitfähigkeitsmessung nur einen ungefähren Wert für  $a$  geben kann, sie scheint demnach hier mit einem systematischen Fehler behaftet zu sein.

Bemerkung. Beträgt die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei der Temperatur  $t$

$$k_s = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]},$$

so hat man, im Falle Salpetersäure in derselben Lösung von der Konzentration  $a$  vorhanden ist, angenähert die Gleichung:

<sup>1)</sup> Natürlich ist die Leitfähigkeit theoretisch davon unabhängig. In der Praxis macht sich die Leitfähigkeit abhängig von der Zellenkonstante. Siehe ausführliche Angaben bei O. REDLICH (41). In der gewählten Anordnung ist dieser Einfluß besonders groß. Den angegebenen Werten von  $\kappa$  kommt deshalb nur eine relative Bedeutung zu.



$$k_s = \frac{[a \cdot \gamma][\text{NO}_2']}{[\text{HNO}_2]}$$

wobei  $\gamma$  der Aktivitätskoeffizient für die Salpetersäurekonzentration  $a$  bedeutet. Ist die Gesamtkonzentration der salpetrigen Säure  $b = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2']$ , so folgt

$$[\text{NO}_2'] = \frac{k_s \cdot b}{(a \gamma + k_s)}$$

Ist  $\Lambda_0$  die Äquivalentleitfähigkeit der salpetrigen Säure bei unendlicher Verdünnung und der Temperatur  $t$ , so ist  $\Lambda$  bei der gleichen Temperatur und der Molenkonzentration  $[\text{NO}_2']$  der dissoziierten salpetrigen Säure

$$\Lambda = [\text{NO}_2'] \Lambda_0$$

oder es beträgt die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_s$  der salpetrigen Säure bei Gegenwart der Salpetersäurekonzentration  $a$

$$\kappa_s = \frac{k_s \cdot b \cdot \Lambda_0}{(a \gamma + k_s)} \cdot 10^{-3}.$$

Diese so berechneten Eigenleitfähigkeiten der salpetrigen Säure sind klein und nur bei kleinen Salpetersäurekonzentrationen zu berücksichtigen, wie folgende Beispiele für 12,5 und 30,0° dies deutlich machen, in welcher ungefähr die tatsächlich vorhandenen Konzentrationsverhältnisse in der Gleichgewichtslösung zugrunde gelegt sind. (Die Gleichung gilt aber genauer nur für Werte von  $a$  um 0,02. Man müßte die S. 207 abgeleitete Gleichung 20 für größere Verdünnung berücksichtigen.)

12,5°	$a$	0,02	0,06	0,4	0,9
	$b$	0,02	0,1	0,3	0,2
	$10^3 \kappa$	0,18	0,32	0,16	0,05
30,0°	$a$	0,014	0,017	0,88	0,94
	$b$	0,013	0,013	0,18	0,18
	$10^3 \kappa$	0,267	0,223	0,078	0,73

Mit Hilfe dieser Zahlen sind dann die experimentell gefundenen Leitfähigkeiten für die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa \cdot 10^3$  korrigiert worden.

Bemerkung. Bei den größten hier untersuchten Verdünnungen der Salpetersäure von etwa 0,02 n stellt sich das Gleichgewicht erst nach etwa einem halben Monat ein. Verfolgt man die spezifische Leitfähigkeit einer solchen Lösung in unserer Anordnung über diesen Zeitpunkt hinaus, so bemerkt man, daß  $\kappa$  ständig kleiner wird und eigentlich nie Konstanz erreicht. Ein typisches Beispiel sei angeführt,

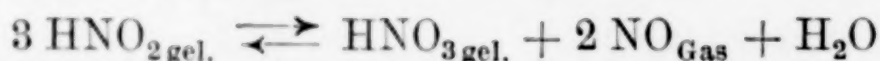
in welchem die gemessene Leitfähigkeit vom Zeitpunkt des Versuchsbegins bis zur Aufarbeitung dargestellt ist.

Versuchs-Nr. 133 $t = 12,5^{\circ}$							
Tage:	1	3	6	8	11	13	15
$\kappa \cdot 10^3$ :	7,06 <sub>5</sub>	7,00 <sub>0</sub>	6,70 <sub>8</sub>	6,49 <sub>6</sub>	6,06 <sub>6</sub>	5,80 <sub>3</sub>	5,53 <sub>2</sub>
Tage:	17	19	21	23	25	27	30
$\kappa \cdot 10^3$ :	5,37 <sub>8</sub>	5,29 <sub>3</sub>	5,19 <sub>8</sub>	5,17 <sub>7</sub>	5,16 <sub>4</sub>	5,15 <sub>0</sub>	5,14 <sub>5</sub>

Die Leitfähigkeit kann sinken, wenn sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat, was aber sicher nach etwa 15 Tagen der Fall sein muß. Es kann demnach die Abnahme der Leitfähigkeit nur auf eine solche des Stickstoffgehaltes in der Lösung zurückgeführt werden. Nachdem die Salpetersäure bei dieser Konzentration sicher einen verschwindend kleinen Dampfdruck hat, [schon bei einer 1-n-Salpetersäurelösung ist der  $\text{HNO}_3$ -Dampfdruck unmeßbar klein, vgl. KLEMENC und NAGEL (18)] können Stickstoffverluste nur dadurch eintreten, daß in der Dampfphase salpetrige Säure sich befindet, welche bei der langen Dauer der Versuche allmählich in den Stickoxydgasometer diffundiert und hier aufgelöst wird. Es muß demnach eine 0,02-n salpetrige Säure bei  $12,5^{\circ}$  in dem Gleichgewichtssystem bereits einen deutlich merkbaren Dampfdruck haben.

#### Kurze Zusammenfassung.

Es wird die Einstellung und Bestimmung des Gleichgewichtes



bei  $12,5$  und  $30,0^{\circ}$  im Konzentrationsbereich der Salpetersäure von 0,02 bis 1-n untersucht und die sich ergebende Konstante  $K$  auf große Verdünnung extrapoliert. Man findet

$$12,5^{\circ} \quad K_0 = 13,3 (\pm 0,2); \quad 30,0^{\circ} \quad K_0 = 39,6 (\pm 0,4).$$

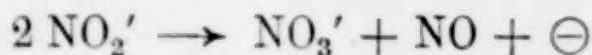
Die freie Energie des Vorganges ist durch die Gleichung

$$\Delta F^0 = 10720 - 42,67 T$$

dargestellt.

Die Abhängigkeit der Konstante  $K$  von der Salpetersäurekonzentration gibt die Möglichkeit zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure ( $\gamma$ ).

Es werden die Gleichgewichtspotentiale des genannten Systems gemessen und gefunden, daß die Elektrode auf den Vorgang





anspricht, was mit dem in der Literatur beschriebenen übereinstimmt. Es treten indessen bei 12,5° schon von etwa 0,5-n-Salpetersäuregleichgewichtskonzentration an Abweichungen ein, welche das Auftreten neuer Molekelarten anzeigen.

Die Leitfähigkeitsmessung an dem Gleichgewichtssystem zeigt, daß die aus den spezifischen Leitfähigkeiten ermittelten Salpetersäuregleichgewichtskonzentrationen nur in großer Verdünnung einen richtigen Wert geben.

Es wird eine Tabelle für die Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure bei 12,5 und 30,0° im Konzentrationsbereich 0,01 bis 1-n (vorläufig gültig) zusammengestellt.

Im analytischen Teil wird gezeigt, daß die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration der salpetrigen Säure nach zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen möglich ist, aber beide geben nicht identische Werte. Man muß sich für eine entscheiden, welche einen fehlerlosen Wert gibt.

Die thermochemischen Daten von THOMSEN und von BERTHELOT über die Bildungswärme der salpetrigen Säure  $\text{HNO}_{2\text{gel.}}$  sind um etwa 1800 bzw. 1400 cal zu hoch. Richtig ist indessen der Wert von SWIENTOSLAWSKY.

Nach Fertigstellung des Manuskriptes ist uns eine Arbeit von ABEL und NEUSSER, M. f. Ch. 53 u. 54 (1929), 855 „Über den Dampfdruck der salpetrigen Säure“ bekannt geworden. Wir können auf dieselbe hier vorderhand nur hinweisen.

Zum Schluß haben wir die angenehme Pflicht, der wertvollen Arbeiten zu gedenken, welche Frau Dr. RINGL-EDHOFER und die Herren Dr. E. HAUSER, Dr. O. REDLICH und Dr. K. MUHA zu dem behandelten Thema beigetragen haben. Der Dank dafür soll auch an dieser Stelle zum Ausdruck kommen.

Der VAN'T HOFF-Stiftung in Amsterdam danken wir für die Mittel, welche dem einen von uns zu Beginn dieser Untersuchungen zur Verfügung gestellt worden sind.

#### Literatur.

1. GRAHAM-OTTO, Lehrbuch der Chemie, 1863, I. Abt. S. 433, 442.
2. SSAPOSCHNIKOFF, Journ. russ. chem. Ges. 32 (1900), 3752; 33 (1901), 506; Chem. Zbl. 1900, II, 708; 1901, II, 1330.
3. E. ABEL u. HARASTY, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924), 1.
4. VELEY, Chem. News. 66 (1892), 175; Proc. Roy. Soc. 52 (1892), 27.
5. BRINER u. DURAND, Compt. rend. 155 (1912), 582, 1495.

6. RIDEAL, Journ. Ind. Eng. Chem. **12** (1919), 531.
7. LEWIS u. EDGAR, Journ. Am. Chem. Soc. **33** (1911), 292.
8. BURDICK u. FREED, Journ. Am. Chem. Soc. **43** (1921), 518.
9. FOERSTER u. KOCH, Z. angew. Chemie **21** (1908), 2161, 2209.
10. KLEMENC u. KLIMA, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 379.
11. E. ABEL, Z. phys. Chem. **132** (1928), 55; **134** (1928), 279; **136** (1928), 419, 430.
12. KLEMENC, Z. analyt. Chem. **61** (1922), 448.
13. TOWER, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 387.
14. KLEMENC u. MUHA, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 208.
15. KLEMENC u. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 165.
16. ANGELI, Sammlung chem.-techn. Vortr. Bd. **13**, S. 1.
17. KLEMENC u. BUNZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 316.
18. KLEMENC u. NAGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 257.
19. E. ABEL, REDLICH u. v. LENGYEL, Z. phys. Chem. **132** (1928), 189.
20. DEBYE, Z. phys. Chem. **130** (1927), 56.
21. DEBYE u. MCAULAY, Phys. Ztschr. **26** (1925), 22.
22. RANDALL u. FAILEY, Chem. Reviews **4** (1927), 271, 285, 291.
- 22a. SWIENTOSLAWSKY, Z. phys. Chem. **72** (1910), 60.
23. HARNED u. ROBINSON, Journ. Am. Chem. Soc. **50** (1928), 3157.
24. RANDALL u. YOUNG, Journ. Am. Chem. Soc. **50** (1928), 989.
25. BJERRUM, Z. phys. Chem. **53** (1905), 428.
26. ATTEN u. VAN DALFSEN, Rec. trav. chim. **45** (1927), 177.
27. FALES u. VOSBURG, Journ. Am. Chem. Soc. **40** (1918), 1291.
28. BJERRUM u. UNMACK, Det Kgl. Danske Videnskab. S. IX (1929), 1.
29. SCATCHARD, Journ. Am. Chem. Soc. **47** (1925), 696.
30. MC INNES, Journ. Am. Chem. Soc. **43** (1921), 2563; LAMB u. LARSON, Journ. Am. Chem. Soc. **42** (1920), 229.
31. KLEMENC u. HAYEK, Monatsh. f. Chem. **53** u. **54** (WEGSCHEIDER-Festband), 1929, S. 407.
32. PICK, Z. Elektrochem. **26** (1920), 184.
33. SCATCHARD, Journ. Am. Chem. Soc. **47** (1925), 654.
34. RANDALL u. WHITE, Journ. Am. Chem. Soc. **48** (1926), 2514.
35. RICHARDS, Z. phys. Chem. **24** (1897), 49.
36. KOLTHOFF u. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. **46**, (1927), 18.
37. ABEGG u. PICK, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 1.
38. G. N. LEWIS u. ADAMS, Journ. Am. Chem. Soc. **37** (1915), 2308.
39. G. N. LEWIS, Journ. Am. Chem. Soc. **28** (1906), 158.
40. MOORE, Journ. Am. Chem. Soc. **35** (1913), 333.
41. REDLICH, Z. phys. Chem. **136** (1928), 331.
42. ONSAGER, Phys. Z. **28** (1927), 277.

*Wien, Universität, I. Chemisches Laboratorium (Anorganische Abteilung).*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1929.



## Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen beim Brennen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen.

II. Mitteilung.

### Das Verhalten von Salzgemischen beim Brennen in Tonen.

Von A. SIMON und W. VETTER.

Mit 7 Figuren im Text.

1. In einer 1. Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir das Verhalten je der Chloride und Sulfate der Alkalien, des Magnesiums und des Calciums für sich in 3 verschiedenen Tontypen beim Brennen untersucht. Um den natürlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, bei denen häufig Chloride und Sulfate vergesellschaftet in den Tonen auftreten, sollten hier mit der gleichen Fragestellung Gemische von Sulfaten und Chloriden in kalkhaltigem, kalkfreiem, frühsinterndem und reinem Ton (Zettlitzer Kaolin) studiert und festgestellt werden, ob sich diese Salze gegenseitig bezüglich späterer, ausblühfähiger Anteile beeinflussen.

Nach den in der 1. Mitteilung beschriebenen Untersuchungen erübrigten sich ähnliche Versuche mit Gemischen von Chloriden<sup>2)</sup> und Gemischen von Sulfaten. In allen von uns bearbeiteten Fällen, in denen die Sulfate der Alkalien und des Magnesiums gegenüber den Carbonaten im Ton im Überschuß vorhanden waren, kamen ja infolge Umsetzung der je einzeln zugesetzten Sulfate beim Brennen zu Magnesium- und Calciumsulfat eo ipso Gemenge von Sulfaten zur Untersuchung. Ein merkbarer Einfluß dieser verschiedenen Sulfate aufeinander war dabei aber nicht beobachtet worden. Insbesondere waren die Sulfatkurven des kalkhaltigen Tones (z. B. des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei Zusatz verschiedenster Mengen dieser Sulfate (z. B. Natrium-

<sup>1)</sup> A. SIMON u. W. VETTER, Berichte d. deutschen ker. Gesellschaft im Druck.

<sup>2)</sup> Alle Chloride verflüchtigen oder zersetzen sich bei Temperaturen, die beim Brennen von Ziegeln weit überschritten werden, und spielen für spätere Ausblühungen kaum noch eine Rolle. (Abgesehen ist dabei natürlich von solchen nach dem Brennen aufgenommenen Chloriden.)

sulfat) identisch, obgleich in einem Fall (bei geringem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz) das Sulfat quantitativ zu  $\text{CaSO}_4$  umgesetzt und das Verhalten von diesem allein und im anderen (höherer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz als der Kalkmenge im Ton entsprach) dasjenige von Calciumsulfat im Gemisch mit einem anderen Sulfat untersucht wurde.

## 2. Untersuchungen an Gemischen von Natriumchlorid mit Sulfaten des Magnesiums, der Alkalien und des Calciums.

Die Arbeits- und Analysenmethodik war die gleiche wie in Mitteilung 1 beschrieben. Das gleiche gilt für die Probeziegel, denen jetzt stets 2 Salzlösungen bzw. Suspensionen zugegeben wurden, deren genaue Konzentrationen man wieder am trockenen Probe-

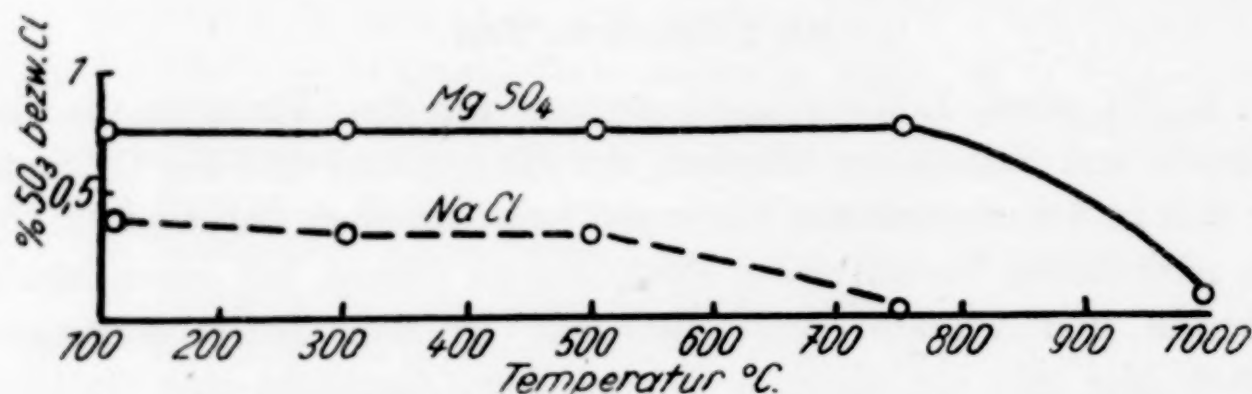


Fig. 1.  $\text{MgSO} + \text{NaCl}$  im Ziegelton.

körper bestimmte. Jeder Probeziegel wurde wieder für sich je 7 Stunden (ohne Anheiz- und Abkühlungsperiode) und zwar bei je  $110^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $500^\circ$  ( $700^\circ$ ),  $750^\circ$ ,  $1000^\circ$  und ( $1050^\circ$ ) gebrannt. Die

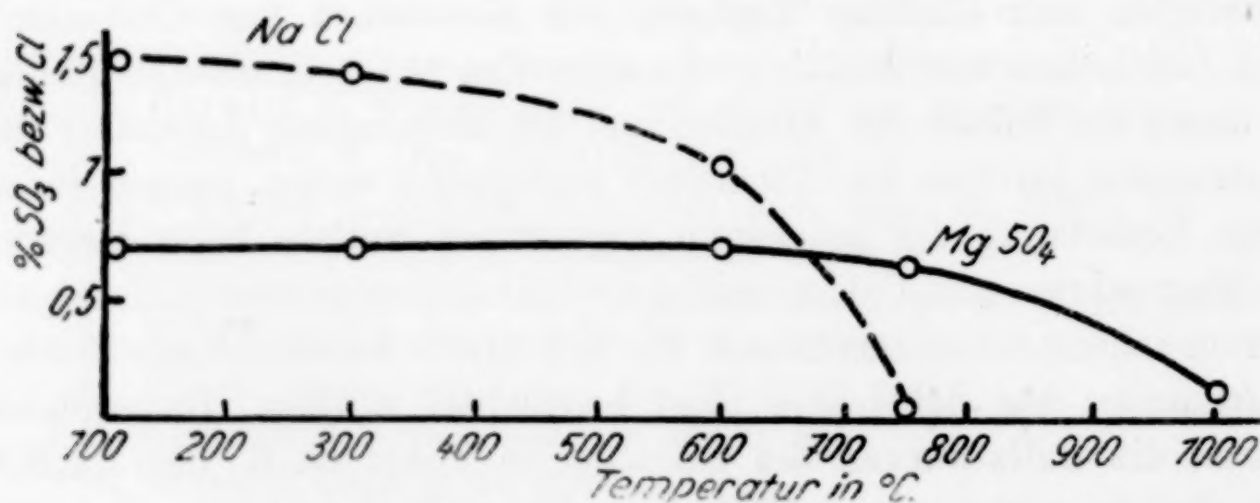


Fig. 2.  $\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$  im Ziegelton.

Ergebnisse dieser bei systematischer Variation der Konzentrationen der Chlorid- und Sulfatzusätze durchgeführten Versuche sind in Tabelle 1 bis 4 zusammengestellt. Aus Raumersparnis sind die Diagramme nur für je eine hohe und eine niedere Konzentration



gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven stellen stets die Sulfat- und die gestrichelten die Chloridwerte dar<sup>1)</sup>.

Schon Vorversuche mit Gemischen von Kochsalz und Magnesiumsulfat hatten ergeben, daß bei ihnen der Sulfatgehalt nach dem Brennen auf 1000° wesentlich geringer war als bei Magnesiumsulfat für sich allein, und diese Befunde werden durch die exakten Versuche vollauf bestätigt.

Tabelle 1.  
System  $\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$ .

Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2			Versuchsreihe 3		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	0,43	0,43	110	0,40	0,73	110	0,72	1,60
300	0,32	0,45	300	0,30	0,72	300	0,68	1,56
500	0,37	0,42	500	0,32	0,71	500	0,69	1,36
750	0,00	0,42	750	0,00	0,69	750	Spuren	1,27
1000	0,00	0,16	1000	0,00	0,06	1000	0,00	0,09

Versuchsreihe 4			Versuchsreihe 5			Versuchsreihe 6		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	1,31	1,56	110	1,02	1,32	110	1,46	0,68
300	1,30	1,56	300	0,90	1,27	300	1,39	0,70
500	1,61	1,61	500	0,80	1,31	600	1,04	0,71
750	0,02	1,27	700	0,00	1,08	750	Spuren	0,62
1000	0,00	0,13	1000	0,00	0,05	1000	0,00	0,09

Im speziellen kann man von den Versuchen, bei denen Chlor und Schwefelsäureanhydrid als Natriumchlorid und Magnesiumsulfat etwa in denselben Mengen zugegeben wurden, aussagen, daß das Kochsalz während des Brennens in dieser Mischung bei ähnlichen Anfangskonzentrationen sich etwa ebenso verhält, als wenn es dem Ton allein zugegeben wäre. Zwischen 110° und 750° unterscheiden sich die zu den eben besprochenen Chlorkurven gehörenden  $\text{SO}_3$ -Werte ebenfalls nur unwesentlich von derjenigen des Magnesiumsulfats im Ziegelton allein. In beiden Fällen ist keine Schwefeltrioxydabgabe zu beobachten. Jedoch tritt von 750° an aufwärts bei Gegenwart von Natriumchlorid ein viel stärkerer Zerfall des Magnesiumsulfates ein. So sind z. B. bei Versuch 2, Tabelle 1 nach 7stündigem Brennen auf 1000° etwa 90% des anfänglich vorhandenen Schwefeltrioxyds abgegeben worden, während ein Ver-

Auf der Ordinate sind die  $\text{SO}_3$ - bzw. Chlorkonzentrationen aufgetragen, während die Abszisse die Maßzahlen für die Temperatur in °C darstellt.

gleich für den analogen Versuch beim Brennen von Ziegelton mit Magnesiumsulfat allein<sup>1)</sup> zeigt, daß dort noch etwa 50% des Schwefelsäureanhydrids nachgewiesen werden konnten. Um diesen Befund sicherzustellen und um zu klären, ob diese Wirkung des Natriumchlorids bei allen Sulfat-Chloridkonzentrationen vorhanden war und andererseits, ob die entsulfatisierende Wirkung des Kochsalzes mit seiner Konzentration wächst, wurden, wie Tabelle 1 zeigt, NaCl-MgSO<sub>4</sub>-Gemische verschiedenster Mengenverhältnisse zueinander und in verschiedensten Konzentrationen untersucht. Insgesamt läßt sich feststellen, daß das Natriumchlorid nach 7stündigem Brennen auf 1000° den SO<sub>3</sub>-Gehalt stets herabsetzt. Sowohl die Anfangskonzentrationen beider Salze wie auch ihr Mengenverhältnis zueinander spielen dabei eine untergeordnete Rolle. Das Chlorid verhält sich stets so, als wenn es allein im Ton vorhanden wäre. In den Fällen (Versuch 3, 4 und 5, Tabelle 1), in denen das MgSO<sub>4</sub> in größeren Mengen zugesetzt wurde als dem Kalkgehalt des Tones entsprach, wo es sich also nicht quantitativ in Anhydrit umsetzen konnte, beginnt die Sulfatzersetzung erwartungsgemäß schon oberhalb 500°; denn hier muß sich das überschüssige Magnesiumsulfat ebenso verhalten wie solches allein im Kaolin oder frühsinternden Ton<sup>2)</sup>. Immerhin ist aber auch bei solchen Versuchen der Hauptzerfall zwischen 750° und 1000° und wesentlich weitergehend als beim MgSO<sub>4</sub> allein.

Um sicher zu sein, daß es sich hier nicht um eine spezifische Wirkung des Kochsalzes auf das Sulfat des Magnesiums handelt, haben wir auch die Alkalisulfate und den Gips im Gemenge mit Natriumchlorid untersucht. Über die Ergebnisse im speziellen unterrichten die einzelnen Versuchsreihen in den Tabellen 2—4. Gesagt sei nur, daß sich das Kochsalz in diesen Gemischen bei den verschiedensten Konzentrationen so verhält, wie im Ton allein, wenn man davon absieht, daß bei 750° manchmal noch Spuren von Cl-Ion nachweisbar sind. Dagegen werden alle Sulfate (Na-, K- und Ca-Sulfat) bis 750° kaum, aber oberhalb dieser Temperatur viel weitgehender zersetzt, als bei Abwesenheit von NaCl<sup>3)</sup>. Es ist also eine

<sup>1)</sup> Vgl. in der ersten Mitteilung die Kurven für MgSO<sub>4</sub>.

<sup>2)</sup> SIMON u. VETTER, Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft im Druck.

<sup>3)</sup> Ist Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gegenüber den im Ziegelton enthaltenen carbonatischen Bestandteilen im Überschuß vorhanden, so gilt das für Natriumsulfat (Kaliumsulfat) im Ton allein Festgestellte; insbesondere beginnt wie beim Magnesiumsulfat die Sulfatzersetzung schon oberhalb 500°.



Tabelle 2.  
System  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ .

Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2			Versuchsreihe 3		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	0,76	0,75	110	0,53	0,81	110	1,01	0,41
300	0,63	0,73	300	0,54	0,89	300	1,01	0,39
500	0,66	0,78	500	0,48	0,78	500	0,89	0,34
750	Spuren	0,77	750	Spuren	0,79	750	0,00	0,41
1000	0,00	0,07	1000	0,00	0,07	1000	0,00	0,04

Versuchsreihe 4			Versuchsreihe 5		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	1,21	0,87	110	0,63	1,86
300	1,20	0,83	300	0,60	1,83
500	1,14	0,83	500	0,66	1,93
750	Spuren	0,71	750	0,00	1,68
1000	0,00	0,03	1050	0,00	0,01

Tabelle 3.  
System  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ .

Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2			Versuchsreihe 3		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	0,56	0,57	110	0,55	1,34	110	0,80	0,37
300	0,52	0,61	300	0,51	—	—	—	—
500	0,48	0,64	500	0,45	1,27	500	0,53	0,41
750	0,00	0,56	750	Spuren	1,27	750	0,00	0,45
1000	0,00	0,07	1000	0,00	0,10	1000	0,00	0,08

Tabelle 4.  
System  $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl}$ .

Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2			Versuchsreihe 3		
Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenn-temp. in °C	% Cl	% $\text{SO}_3$
110	0,45	0,89	110	0,90	0,43	110	2,10	0,83
300	0,44	0,92	300	0,87	—	500	1,80	0,83
500	0,42	0,90	500	0,79	0,44	750	Spuren	0,83
750	0,00	0,93	750	Spuren	0,48	1000	0,00	0,05
1000	0,00	0,23	1000	0,00	0,08	—	—	—

generelle Einwirkung des Kochsalzes auf verschiedenste Sulfate festzustellen. Vielleicht läßt sich insgesamt aus den erhaltenen Werten auch herauslesen, daß eine höhere Chloridkonzentration gegenüber

derjenigen des Schwefelsäureanhydrids eine weitgehendere Abnahme des letzteren bedingt. Für diesen Befund sei noch ganz kurz auf die

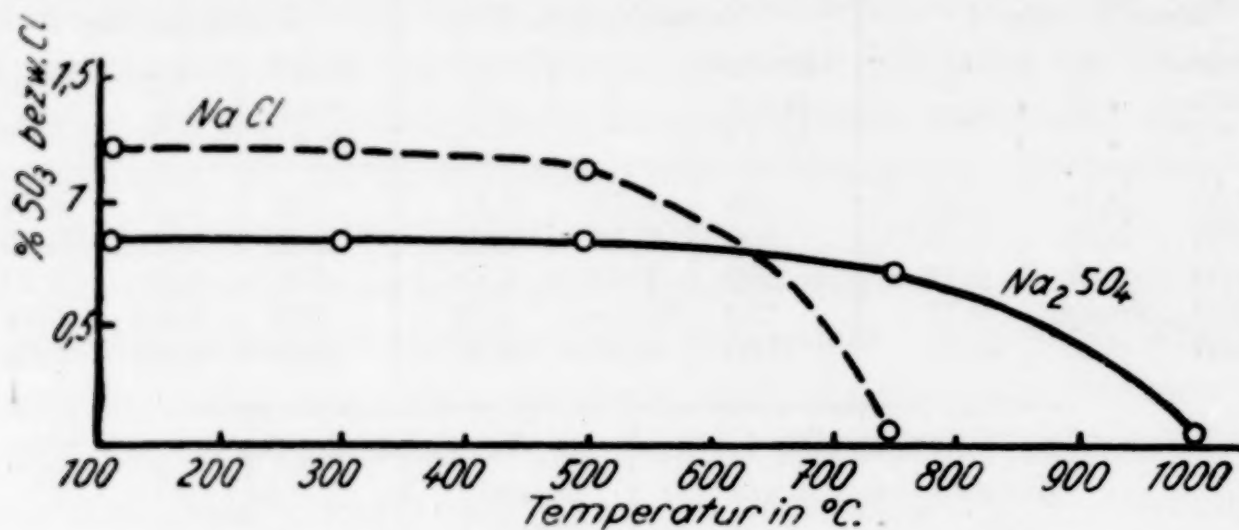


Fig. 3.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  im Ziegelton

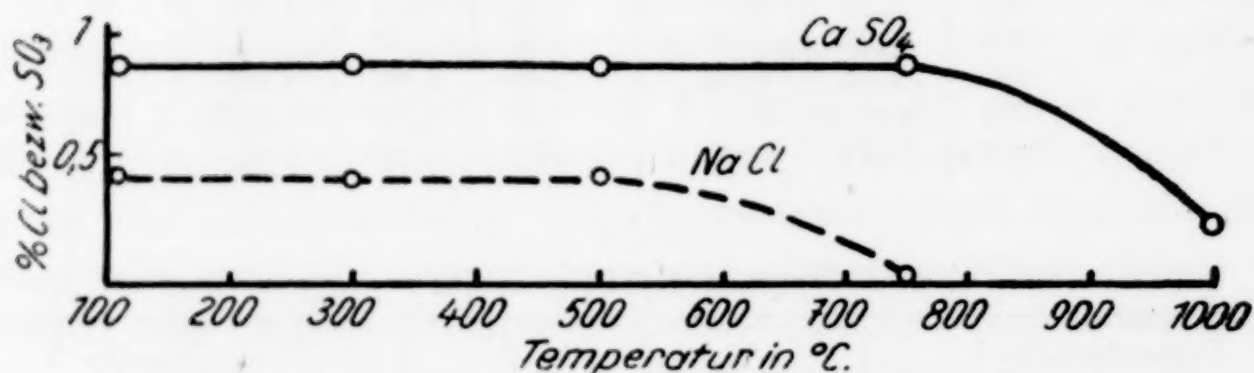


Fig. 4.  $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl}$  im Ziegelton.

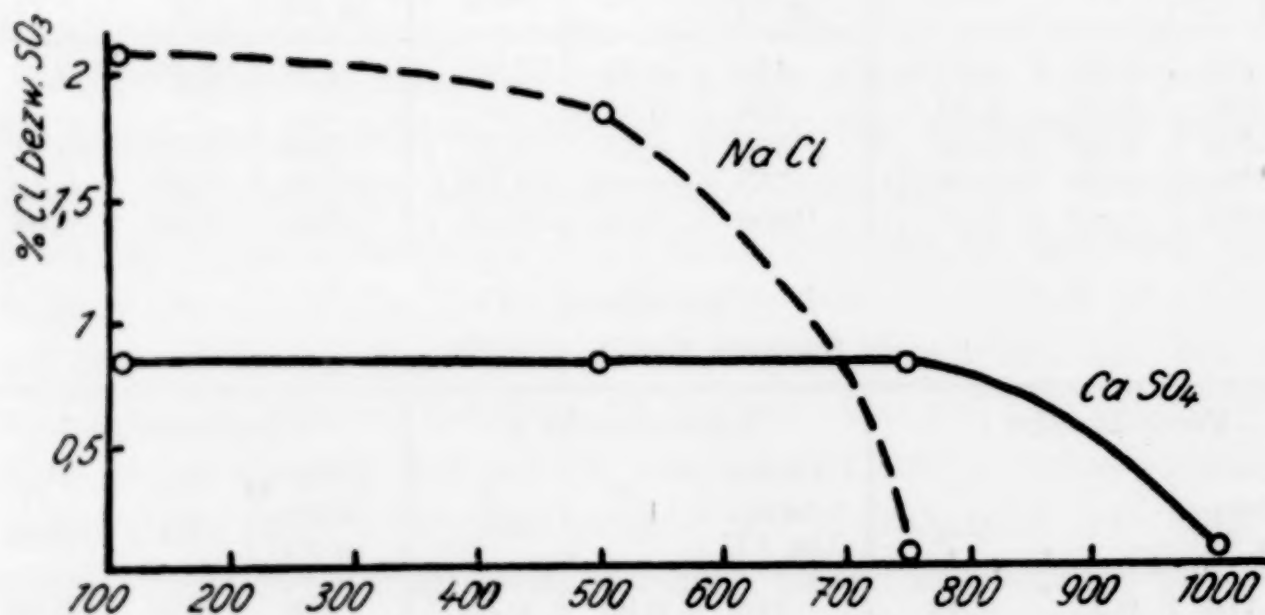


Fig. 5.  $\text{CaSO}_4 + \text{NaCl}$  im Ziegelton.

Resultate an Gemischen aus Gips und Kochsalz eingegangen. Vergleicht man nämlich Versuchsreihe 1 und 3 Tabelle 4, so ergibt sich, daß bei etwa gleicher Anfangskonzentration an Calciumsulfat in beiden Fällen der Endgehalt an  $\text{SO}_3$  bei Versuchsreihe 3 wesentlich geringer ist. Hier ist aber der Natriumchloridzusatz etwa 4mal



so groß wie bei 1. Es wird also auf die Menge des Kochsalzes eine gewisse Rolle spielen. Um einen besseren Überblick über das Verhalten der untersuchten Salzgemische im Ziegelton zu erhalten, sollen einige Werte dieser mit den Ergebnissen solcher von Sulfaten im Ziegelton verglichen werden.

Tabelle 5.

Zugesetztes Sulfat	Zugesetztes NaCl in %	Anfangsgehalt in % $\text{SO}_3$		Endgeh. in % $\text{SO}_3$ bei 1000°	
		Probekörper mit NaCl-Zusatz	Probekörper ohne NaCl-Zusatz	Probekörper mit NaCl-Zusatz	Probekörper ohne NaCl-Zusatz
$\text{MgSO}_4$	1,46	0,68	0,64	0,09	0,30
$\text{MgSO}_4$	1,02	1,32	1,26	0,05	0,22
$\text{MgSO}_4$	0,72	1,60	2,00	0,09	0,24
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,53	0,81	0,86	0,07	0,23
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,76	0,75	0,54	0,07	0,26
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,56	0,57	0,77	0,07	0,24
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,55	1,34	1,13	0,10	0,32
$\text{CaSO}_4$	0,90	0,43	0,42	0,08	0,35
$\text{CaSO}_4$	0,45	0,89	0,77	0,23	0,49
$\text{CaSO}_4$	2,10	0,83	0,77	0,05	0,49

In der Tabelle 5 sind die einzelnen Resultate zusammengestellt. Brenndauer und Brenntemperatur waren stets 7 Stunden bzw. 1000°. Zum Vergleich wurden solche Versuchskörper herangezogen, die etwa dieselben Anfangskonzentrationen an Salzen besaßen.

Aus bereits in der 1. Mitteilung erläuterten Gründen ließen sich die Probekörper für die verschiedenen Versuchsreihen nicht so herstellen, daß dieselben jeweils genau die gewünschten Anfangskonzentrationen aufwiesen. Betrachtet man in Tabelle 5 die Werte der beiden letzten Vertikalrubriken, so tritt der stark entsulfatisierende Einfluß, den das Kochsalz sowohl auf die Sulfate der Alkalien und des Magnesiumsulfats, wie auch auf das Calciumsulfat ausübt, deutlich zutage.

Zusammenfassend kann also über das Ergebnis der mit Natriumchlorid und jeweils einem Sulfat der Alkalien, des Magnesiums oder des Calciums ausgeführten Versuche berichtet werden, daß

1. der Natriumchloridzusatz eine sehr weitgehende Zersetzung aller untersuchten Sulfate bedingt;

2. eine Erhöhung der Kochsalzkonzentration gegenüber derjenigen des Sulfates meistens noch weitergehende entsulfatisierende Wirkung auslöst (vgl. dazu die beiden letzten Horizontalreihen der Tabelle 5);

3. eigentümlicherweise diese Zersetzung erst im Temperaturintervall 750—1000° sich auswirkt, obwohl bereits bei 750° höchstens noch Spuren von Chlor nachweisbar sind;

4. Natriumchlorid durch die Sulfate in seinem Verhalten gegenüber dem im Ziegelton allein in keiner Weise beeinflußt wird.

Die unter 3. genannte Erscheinung ist deshalb sehr merkwürdig, weil das Chlor bzw. das Kochsalz auf die Sulfate eine Art oligodynamische Wirkung ausüben muß, wenn man bedenkt, daß diese Beeinflussung erst dann zutage tritt, wenn sich bereits kein Chlorid mehr feststellen läßt. Wie dabei der Reaktionsmechanismus ist, läßt sich vorerst noch nicht übersehen. Jedenfalls kann festgestellt werden, daß das Chlor des Natriumchlorids direkt keinen Einfluß auf die leichtere Zersetzbarkeit der Sulfate haben kann, da es ja bereits bei niederen Temperaturen schon als solches oder im Verband mit Natrium abgegeben wird. Man muß also vielmehr die Aufmerksamkeit dem Natrium im Kochsalz zuwenden, da sich dasselbe mit der überschüssigen Kieselsäure (wie z. B. bei den Salzglasuren in der Keramik<sup>1)</sup> und anderen im Ton enthaltenen Stoffen zu den verschiedensten Verbindungen (Aluminate, Ferrate usw.) umsetzen könnte. Wenn dem metallischen Bestandteil ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) im Natriumchlorid der Hauptanteil bei der entsulfatisierenden Wirkung zukam, war zu erwarten, daß Magnesium- und Calciumchlorid im Gemisch mit Sulfaten ein anderes Verhalten zeigen würden. Andererseits war für den Fall, daß die beobachtete Einwirkung allgemein von den Chloriden ausging für diejenigen des Magnesiums und des Calciums eine dem Kochsalz analoge Entschwefelung vorauszusehen.

### 3. Untersuchungen an Gemischen von Magnesiumchlorid und Calciumsulfat im Ziegelton.

Von Untersuchungen mit Kaliumchlorid wurde Abstand genommen, weil man nach den in Mitteilung 1 beschriebenen Erfahrungen bei denselben ein gleiches oder sicher sehr ähnliches Verhalten, wie beim Kochsalz erwarten durfte. Ebenso wurde jeweils nur eine Versuchsreihe gleicher Konzentration und zwar nur mit Calciumsulfat und Magnesiumchlorid zur Untersuchung gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 mitgeteilt und in Fig. 6 graphisch veranschaulicht.

Die Kurve des Magnesiumchlorids erinnert durch die tropfenförmigen Absätze bei 300 und 500° an die Diagramme, die bei der Untersuchung des  $\text{MgCl}_2$  im Ziegelton allein gefunden wurden. Sie sind nach den früheren Erörterungen auf Bildung von Salzsäure zwischen 110° und 300° zurückzuführen<sup>2)</sup>. Oberhalb 500° ist die

<sup>1)</sup> B. NEUMANN u. W. FISCHER, Sprechsaal 60 (1927), 293, 314, 331, 349.

<sup>2)</sup> A. SIMON u. W. VETTER, Ber. d. deutschen ker. Ges. im Druck.



Chlorabgabe wieder stark, so daß sich bei 750° ein Ordinatenwert von nahezu Null ergibt. Bei 7stündigem Brennen auf 1000° kann Chlor nicht mehr nachgewiesen werden. Auch die Calciumsulfatkurve gleicht bis 750° derjenigen des Gipses ohne Chloridzusatz, indem bis zu der genannten Temperatur keine Schwefeltrioxydabgabe erfolgt. Jedoch ist (in Analogie zum Steinsalz) die Endkonzentration bei 1000° hier mit 0,13% Schwefeltrioxyd gegenüber derjenigen von 0,49% Schwefelsäureanhydrid des Calciumsulfats im Ziegelton allein bei etwa gleichem Anfangsgehalt an  $\text{SO}_3$  viel geringer.

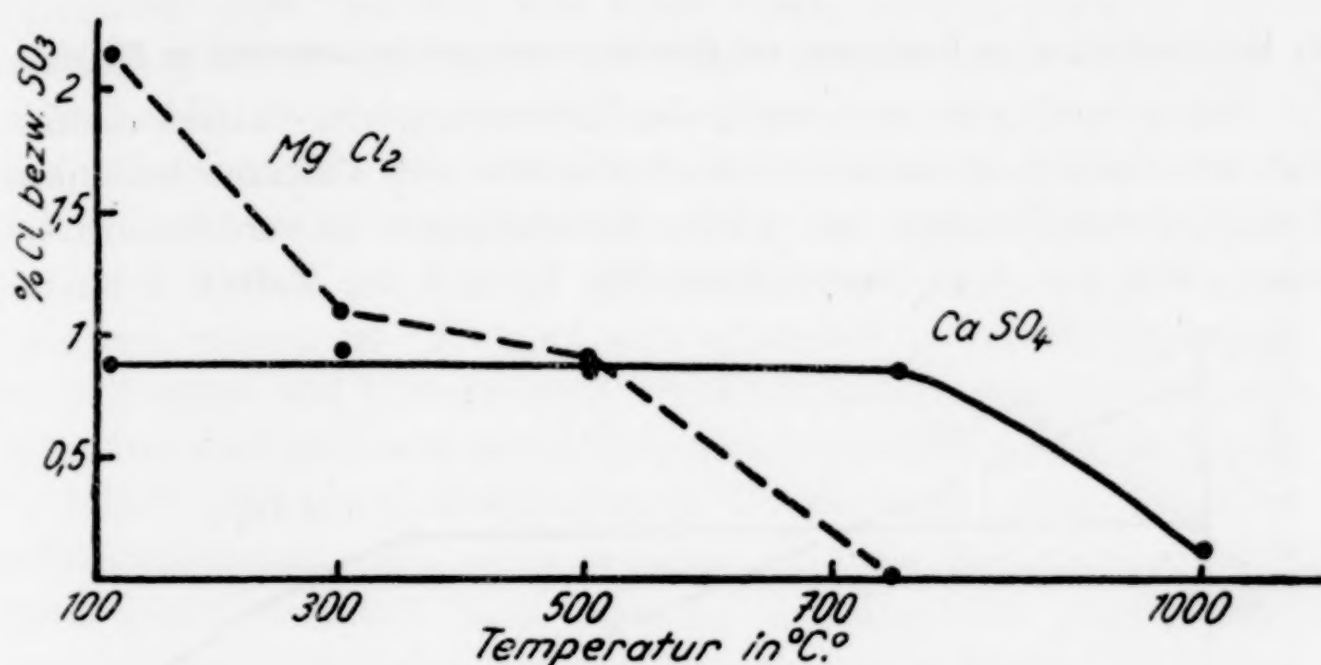
Fig. 6.  $\text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4$  im Ziegelton.

Tabelle 6.

Zugesetztes Salz	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenntemp. in °C	Brenndauer in Stunden
$\text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4$	2,14	0,88	110	—
„	1,09	0,94	300	7
„	0,89	0,85	500	7
„	0,004	0,86	750	7
„	0,00	0,13	1000	7

Damit ist aber erwiesen, daß Magnesiumchlorid gleich dem Natriumchlorid auf die Sulfate bei hoher Temperatur zersetzend einwirkt, obschon die Wirkung des Magnesiumchlorids nicht ganz so ausgeprägt ist wie diejenige des Kochsalzes, was der eben geschilderte Versuch zeigt, indem bei der analogen mit Natriumchloridzugabe durchgeführten Untersuchung nur noch 0,05% Schwefeltrioxyd als Endgehalt bei 1000° (Versuch 5, Tabelle 1) nachgewiesen werden konnten. Auch hier kann man sich über die Art und Weise, wie durch das Magnesiumchlorid diese leichtere Zersetzbarkeit des

Calciumsulfates bei hoher Temperatur zustande kommt, noch kein abgeschlossenes Bild machen. Immerhin scheint soviel doch nach diesen Versuchen gesagt werden zu können, daß die Chloride lockernd bzw. aufschließend auf die Sulfate einzuwirken vermögen und so nach 750° deren leichtere Zersetzbarkeit bedingen. Andererseits ist aber auch nicht außer acht zu lassen, daß das beim Brennen gebildete Magnesiumoxyd sich mit der Kieselsäure und den Oxyden des Aluminiums und Eisens in ähnlicher Weise umzusetzen vermag, wie das vorher für das Natriumchlorid beschrieben wurde.

#### 4. Untersuchungen an Gemischen von Calciumchlorid und Calciumsulfat im Ziegelton.

Interessant war nun noch, die Einwirkung des Calciumchlorids auf die Sulfate kennenzulernen, besonders weil Calcium bei hohen Temperaturen Natrium aus seinen Verbindungen zu verdrängen vermag. Wie aus dem Kurvenbild, Fig. 7, und der Tabelle 7 zu er-

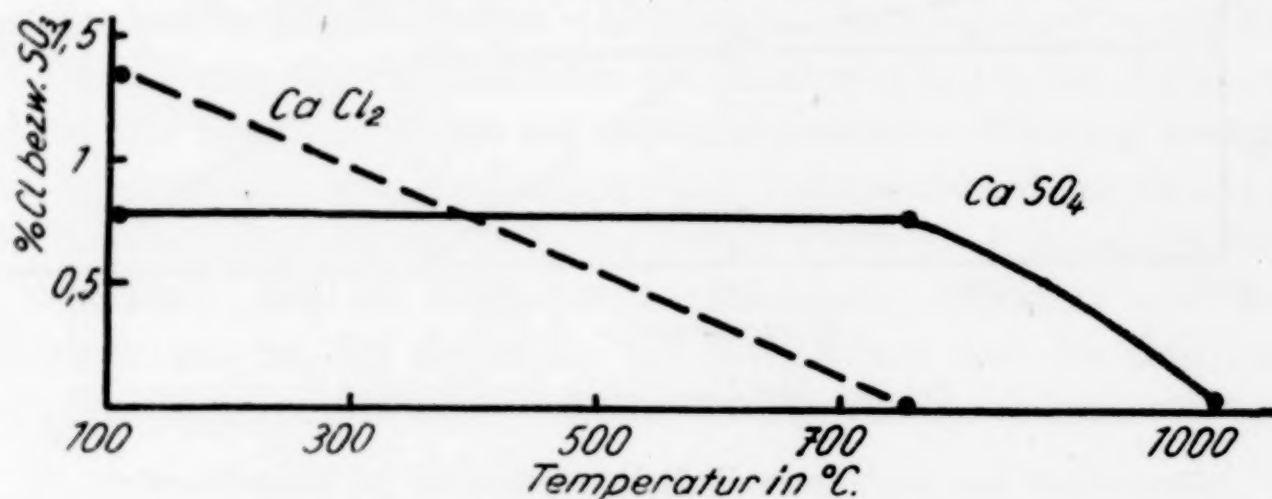


Fig. 7.  $\text{CaCl}_2 + \text{CaSO}_4$  im Ziegelton.

Tabelle 7.

Zugesetztes Salz	% Cl	% $\text{SO}_3$	Brenntemp. in °C	Brenndauer in Stunden
$\text{CaCl}_2 + \text{CaSO}_4$	1,36	0,79	110	—
„	0,02	0,78	750	7
„	0,00	0,085	1000	7

sehen ist, wurde wieder vom Ziegelton mit 0,7%igem  $\text{SO}_3$ -Gehalt als  $\text{CaSO}_4$  ausgegangen; dagegen war die Chlorkonzentration (als  $\text{CaCl}_2$ ) etwas niedriger als beim vorhergehenden Versuch mit  $\text{CaSO}_4 + \text{MgCl}_2$ . Das Verhalten des Calciumchlorids wurde nur durch die Bestimmung seiner Anfangs- und Endkonzentration, letztere sowohl bei 750° als auch bei 1000° festgestellt. Dabei war bei 750° noch 0,02%, bei 1000° dagegen kein Chlor mehr vorhanden. Die Menge



Schwefeltrioxyd in den Versuchskörpern ist zwischen 110 und 750° konstant. Der geringe Endgehalt bei 1000° von 0,08% Schwefelsäureanhydrid weist im Vergleich mit der Endkonzentration von 0,49% Schwefeltrioxyd des Calciumsulfates allein im Ziegelton nach dem Brennen auf 1000° daraufhin, daß auch das Calciumchlorid eine dem Natriumchlorid weitgehend gleiche Zersetzung des Calciumsulfates bedingt.

Das weiter oben für das Verhalten des Natriumchlorids gegenüber den Sulfaten Gesagte kann also auch auf die Chloride des Magnesiums und Calciums und sicher auch, obwohl darüber keine Versuchsergebnisse vorliegen, auf das Kaliumchlorid ausgedehnt werden. Alle diese zu den Untersuchungen verwendeten Chloride üben auf die Sulfate bei hoher Temperatur einen stark zersetzenden Einfluß aus, wobei allerdings das Chlor im eigentlichen Zerfallsgebiet der Sulfate nicht mehr einwirken kann, da es schon vorher abgegeben worden ist. Es muß also schon bei niedriger Temperatur Veränderungen und Umsetzungen veranlaßt haben, oder der basische Bestandteil der Chloride in erster Linie diese Entsulfatisierung bewirken.

Allerdings ist bei diesen ganzen Überlegungen noch folgendes zu berücksichtigen. Wie oben erwähnt, sind die Bedingungen beim Brennversuch so, daß nach raschem Anheizen die gewünschten Temperaturen 7 Stunden konstant eingehalten werden. Bei dieser Arbeitsweise kann man bei der Brenntemperatur 750° keine Chloride mehr nachweisen. Soll dagegen bei 1000° gebrannt werden, so wird nach raschem Anheizen die Temperatur von 750° bald überschritten und es ist fraglich, ob unter diesen veränderten Bedingungen bis 750° ebenfalls schon alles Chlor abgegeben wurde. Man könnte sich vielmehr vorstellen, daß jetzt bei 750° noch größere Mengen Chlorid vorhanden sind, die nun bei diesen hohen Temperaturen die Zersetzung der Sulfate veranlassen.

Jedoch zeigten weitere Versuche, daß diese Überlegungen für die wirklichen Verhältnisse weniger bedeutungsvoll waren. Wenn tatsächlich der bei 750° nach raschem Anheizen eventuell noch vorhandene Chlorgehalt die Zersetzung der Sulfate bei höherer Temperatur hervorrief, dann war zu erwarten, daß ein zuerst bei 750° 7 Stunden gebrannter Probeziegel, der also keine Chloride mehr enthielt, bei einem nun folgenden Brennen auf 1000° die Sulfatzersetzung nicht zeigen würde, sondern nach dem 7stündigen Brennen auf 1000° noch mehr Sulfat enthalten mußte, als der nach raschem Anheizen bei dieser Temperatur gebrannte. Das war aber in Wirklich-

keit nicht der Fall. Im Gegenteil zeigten Versuchskörper gleicher Salzkonzentration, die einmal mit einer Magnesiumchlorid- + Calciumsulfat-, das andere Mal mit einer Calciumchlorid- + Calciumsulfatsalzmischung hergestellt waren (vgl. Tabelle 8), in beiden Fällen, also sowohl beim direkten Brennen auf 1000°, wie auch bei einem vorhergehenden 7stündigen Brennen auf 750° und dann folgendem bei 1000°, gleiches Verhalten.

Tabelle 8.

Zugesetztes Salz	Anfangs- gehalt in % SO <sub>3</sub>	Gehalt nach 7stünd. Brennen auf 750°		Gehalt nach 7stünd. Brennen auf 1000°		Gehalt nach je 7stünd. Brennen auf 750 u. 1000°	
		in % Cl	in % SO <sub>3</sub>	in % Cl	in % SO <sub>3</sub>	in % Cl	in % SO <sub>3</sub>
MgCl <sub>2</sub> +CaSO <sub>4</sub>	0,88	0,04	0,86	0,0	0,13	0,0	0,11
CaCl <sub>2</sub> +CaSO <sub>4</sub>	0,79	0,02	0,78	0,0	0,085	0,0	0,08

Dies besagt also, daß der Sulfatzerfall gleich weitgehend ist, gleichgültig, ob man die Probekörper mit 7stündiger Haltezeit bei 750° oder direkt auf 1000° 7 Stunden brennt. Damit ist eindeutig bewiesen, daß das entweichende Chlor an der Zersetzung der Sulfate keinen direkten Anteil haben kann, sondern höchstens bei niedriger Temperatur eine Einwirkung ausübt, die sich aber erst beim Brennen auf 1000° auswirkt.

Mit dieser Erkenntnis kann natürlich über die sekundären Umsetzungen im Ziegelton, den die zu den Sulfaten zugemischten Chloride bedingt haben, noch nichts ausgesagt werden. Deshalb war vor allen Dingen notwendig, erst die Rolle der metallischen Bestandteile der Chloride und deren Anteil bei der entsulfatisierenden Wirkung festzulegen. Darum haben wir Versuche durchgeführt, bei denen an Stelle des NaCl Soda im Gemisch mit CaSO<sub>4</sub> dem Ziegelton zugesetzt wurde. War wirklich das Na im NaCl in erster Linie für die beobachtete Einwirkung verantwortlich, dann mußte sein Einfluß jetzt noch stärker hervortreten und sich in einer noch weiteren Entschwefelung ausdrücken. Das Ergebnis war überraschend insofern, als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wie auch Ätznatron) auch in großem Überschuß zugesetzt, nur unbedeutende entsulfatisierende Wirkung aufwies. Damit stand fest, daß es jeweils der metallische Anteil der zugesetzten Salze allein nicht sein kann, der die Grundlage zu dieser Sulfatzerersetzung, durch irgendwelche Umstände begünstigt, bildet.



## 5. Das Verhalten von Salzgemischen in Kaolin.

Wenn also bei einem so komplizierten Ausgangsstoff wie dem Ziegelton keine Aufschlüsse über den Umsetzungsmechanismus zu erhalten waren, so hoffte man doch, daß die Verhältnisse beim reinen Kaolin einfacher liegen, und Studien an diesem Produkt vielleicht näheren Einblick in den verwickelten Umsetzungsverlauf bei der Chlorideinwirkung gestatten würden. Deshalb untersuchte man auch das Verhalten von Chloriden und Sulfaten zueinander im Kaolin.

Nur eine beschränkte Anzahl von Probekörpern wurden zu diesem Zweck hergestellt und zwar mit einer Mischung von Natriumchlorid und Calciumsulfat einerseits und von Magnesiumchlorid und Calciumsulfat andererseits. Außerdem sollten mit Natriumsulfat und Calciumsulfat zusammen vermischte Probeziegel zeigen, ob der durch die Zersetzung des Natriumsulfates entstehende metallische Anteil dieses Salzes durch Umsetzungen mit der im Ton enthaltenen Kieselsäure usw. eine entsulfatisierende Wirkung ausüben würde.

In der Mehrzahl stellte man bei den oben geschilderten Probekörpern nur Anfangsgehalt und Endkonzentration nach 7stündigem Brennen auf 1000° fest. Bei den mit Natriumchlorid und Calciumsulfat vermischten Probeziegeln wurde auch der Salzgehalt bei 750° geprüft.

Man hätte nun erwarten dürfen, daß das Verhalten der zugesetzten Salze im Kaolin mit demjenigen im Ziegelton übereinstimmend sein würde, daß also durch den Zusatz der Chloride ebenfalls eine sehr weitgehende Zersetzung der Sulfate stattfände. Wenn man aber die in Tabelle 9 zusammengestellten Werte betrachtet, so ergibt sich ein ganz sonderbares Bild, indem die Endkonzentrationen des Calciumsulfates verhältnismäßig sehr hoch liegen. Es scheint

Tabelle 9.

Zugesetztes Salz	% Cl	% SO <sub>3</sub>	Brenntemp. in °C	Brenndauer in Stunden
MgCl <sub>2</sub> + CaSO <sub>4</sub>	1,78	0,82	110	—
„ „	Spuren	0,31	1000	7
NaCl + CaSO <sub>4</sub>	2,05	0,83	110	—
„ „	0,006	0,88	750	7
„ „	Spuren	0,35	1000	7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CaSO <sub>4</sub>	—	2,00 <sup>1)</sup>	110	—
„ „	—	0,45	1000	7

<sup>1)</sup> Der Wert gibt den Gesamtgehalt an SO<sub>3</sub> an, wobei 1,02% SO<sub>3</sub> als CaSO<sub>4</sub> und 0,98% SO<sub>3</sub> als Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt wurden.

also, daß bei den Kaolinversuchen keine entsulfatisierende Einwirkung der Chloride stattfindet. Auch der eventuell erwartete Einfluß des Natriumsulfates auf die weitgehendere Zersetzung des Calciumsulfates ist vollständig ausgeblieben.

Zu erwähnen wäre noch, daß, wie aus der Tabelle 9 zu entnehmen ist, bei den Versuchen mit Natriumchlorid und Calciumsulfat der Schwefeltrioxydgehalt bis 750° konstant bleibt, daß außerdem bei 750° noch 0,006% Chlor nachgewiesen werden können, und daß diese Restmengen sogar nach dem Brennen auf 1000° mit Silbernitrat noch als schwache Opaleszenz beobachtet werden. Auch beim Versuch mit Magnesiumchlorid und Calciumsulfat kann diese letztere Feststellung gemacht werden.

Tabelle 10.

	Kaolin + CaSO <sub>4</sub> % SO <sub>3</sub>	Kaolin + MgCl <sub>2</sub> % Cl	Kaolin + CaSO <sub>4</sub> % SO <sub>3</sub>	Kaolin + NaCl % Cl	Kaolin + CaSO <sub>4</sub> % SO <sub>3</sub>
Anfangsgehalt bei 110° . . .	1,05	1,78	0,82	2,05	0,83
Endgehalt bei 1000° . . .	0,37	Spuren	0,31	Spuren	0,35

Ein in Tabelle 10 zusammengestellter Vergleich der Endkonzentrationen nach 7stündigem Brennen auf 1000° mit und ohne Natriumchlorid- bzw. Magnesiumchloridzusatz bei ähnlichen Anfangskonzentrationen des Calciumsulfates läßt tatsächlich erkennen, daß durch Zusatz von Chloriden zu einem mit Sulfaten vermischten Kaolin keine weitgehendere Zersetzung stattfindet, als die durch die Temperatur bedingte, d. h. beim Brennen von Kaolin mit Calciumsulfat schlechthin.

Die Hoffnung, daß man beim Kaolin näheren Aufschluß bekommen würde, erwies sich also als trügerisch. Diese Versuche gaben aber insofern einen wichtigen Hinweis, als sie klarlegten, daß die Chloride allein nicht entsulfatisieren, sondern vielleicht in Art einer gekoppelten Reaktion erst sekundär einwirken. Wenn diese Annahme richtig war, dann wurden auch die seltsamen Beobachtungen klar, daß die Chloride gewissermaßen eine Fernwirkung ausübten und eine Sulfatzersetzung in einem Temperaturintervall bedingten, wo sie selbst gar nicht mehr zugegen waren. Als primäre Umsetzungsprodukte der Chloride kommen aber nur die sogenannten den Ton verunreinigenden Substanzen, die dem Kaolin fehlen, in Betracht, die ihrerseits dann nach Veränderung durch die Chloride sekundär Entsulfatisation veranlassen.



## 6. Das Verhalten von Salzgemischen in dem frühsinternden, calciumkarbonatfreien, stark eisenoxydhaltigen Ton.

Eine Bestätigung dieser Vorstellungen mußten Versuche mit dem calciumcarbonatfreien, stark eisenoxydhaltigen Ton bringen, der sich vom Kaolin ja hauptsächlich durch diese den Ton verunreinigenden Bestandteile unterschied. Es wurden deshalb Probekörper aus dem obengenannten Ton mit einem Anfangsgehalt von 2,20% Chlor als Natriumchlorid und 0,92% Schwefeltrioxyd als Calciumsulfat hergestellt. Nach 7stündigem Brennen auf 1000° waren nur noch 0,07% Schwefeltrioxyd im Ton enthalten; Chlor konnte nicht mehr festgestellt werden. Vergleicht man die geringe Endkonzentration von 0,07% Schwefelsäureanhydrid nach dem Brennen auf 1000° mit derjenigen von 0,35%, die unter denselben Brennbedingungen in diesem Ton (vgl. Fig. 8 unserer 1. Mitteilung) ohne Natriumchloridzugabe bei etwa gleichem Anfangsgehalt von Calciumsulfat hinterblieb, so kann wiederum eine, durch die Zugabe des Natriumchlorids bedingte, weitgehende Zersetzung des Calciumsulfates festgestellt werden.

Die Annahme also, daß es gerade die den Ton verunreinigenden Bestandteile sind, die diesen Zerfall unterstützen, kann durch den oben durchgeführten Versuch erhärtet werden. Es besteht demnach wohl kaum noch ein Zweifel darüber, daß die Chloride sekundär unter Mithilfe der tonverunreinigenden Substanzen einwirken. Welches Element oder welche Verbindung sekundär wirksam sind, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

## 7. Brennversuche im Ringofen mit Normalziegelton.

### a) Brennversuche im Ringofen mit Normalziegelton unter Zusatz von Chloriden.

Da die vorhergehenden Untersuchungen durchweg im elektrischen Muffelofen ohne Einleiten irgendwelcher Gase, also in reiner Atmosphäre durchgeführt wurden und da sich immer wieder die entsulfatisierende Wirkung der verwendeten Chloride im Ziegel und frühsinternden Ton gezeigt hatte, wurden auch einige orientierende Versuche im praktischen Betriebe in einem sogenannten Zickzackofen<sup>1)</sup> ausgeführt, um den Einfluß der Chloride in der dort herrschenden Gasatmosphäre (also den Bedingungen der Praxis) auf den Sulfatgehalt im Ziegelton bzw. auf die Sulfatbildung desselben während des Brennens kennenzulernen. Zu diesem Zweck setzte

<sup>1)</sup> Ost, l. c. 27, Anm. 2.

man den Probeziegeln, die in bekannter Weise hergestellt wurden, einerseits eine Mischung von Calciumsulfat und Natriumchlorid, andererseits Natriumchlorid allein zu.

Außerdem sollte zum Vergleich durch einen in denselben Ausmaßen, aus reinem Ziegelton geformten Probekörper, festgestellt werden, wieviel Schwefelsäureanhydrid dieser nach dem Brennen im Ringofen enthält. Daß für den obigen Zweck die Herstellung eines den anderen gleich großen Probekörpers notwendig ist, und nicht etwa die Konzentrationsmessung an irgendeinem, zwar aus dem gleichen Ton hergestellten Dachziegel, selbst wenn dieser unter denselben Bedingungen gebrannt würde, vorgenommen werden darf, soll im folgenden kurz erläutert werden.

Es wurde nämlich in Übereinstimmung mit PALMER<sup>1)</sup> beobachtet, daß nur in einer verhältnismäßig dünnen Oberflächenschicht des Scherbens die Umsetzungen des in den Rauchgasen enthaltenen Schwefeldioxyds mit den carbonatischen und anderen den Ton verunreinigenden Bestandteile statthat. Deshalb ist also die von einem Ton aufgenommene Schwefeltrioxydmenge unter der Voraussetzung derselben Versuchsbedingungen eine Funktion des Gewichtes und der Oberfläche des aus diesem Ton geformten Körpers.

Von den vorhin erwähnten Probekörpern wurde ein Teil im Ringofen bzw. Zickzackofen und ein anderer, um Vergleiche anstellen zu können, im elektrischen Muffelofen gebrannt. Die Temperaturen wurden im Zickzackofen mit Segerkegel in üblicher Weise, außerdem aber auch mit einem optischen Pyrometer<sup>2)</sup> gemessen, und betrugen während der Dauer von 20 Stunden etwa 960—980°. Die Anheiz- und Abkühlperiode ist natürlich mit etwa 100 Stunden viel länger als die im kleinen elektrischen Muffelofen.

Die für den praktischen Versuch bestimmten Probekörper mußten mit den zur Temperaturmessung nötigen Segerkegeln nebeneinander im Ringofen an einer Stelle untergebracht werden, um dieselben Versuchsbedingungen zu erhalten.

<sup>1)</sup> L. A. PALMER, l. c.

<sup>2)</sup> Das obengenannte optische Pyrometer war ein sogenanntes Strahlungs-pyrometer und kommt unter dem Namen „Pyro“ in den Handel. Das System beruht darauf, daß die von dem zu messenden Körper auf ein Objektiv fallenden Wärmestraahlen in dem Brennpunkt dieses Objektivs auf ein höchst empfindliches Thermoelement geworfen werden, welches wie eine Glühlampe in eine Glaskugel eingeschmolzen und mit seiner scheibenförmigen Lötstelle in der optischen Achse des Fernrohres justiert ist.



Im elektrischen Muffelofen wurden die verschiedenen Probeziegel wie immer einzeln gebrannt, um eine gegenseitige Beeinflussung durch etwa entweichende Gase auszuschalten.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11.

Zugesetztes Salz	Anfangsgehalt bei 110° in % SO <sub>3</sub>	Endgehalt im Ringofen nach dem Brennen in % SO <sub>3</sub>	Endgehalt im elektrischen Ofen bei 1000° in % SO <sub>3</sub>
CaSO <sub>4</sub> + 1% NaCl	0,68	0,18	0,08
CaSO <sub>4</sub> ohne Zusatz von Salzen . .	—	0,13	—
	—	0,24	—

Wie man daraus ersieht, beträgt der Schwefeltrioxydgehalt des aus reinem Ziegelton hergestellten Probekörpers nach dem Brennen im Ringofen 0,24%. Durch etwa 1%ige Natriumchloridzugabe zum Ziegelton wird diese Endkonzentration auf etwa die Hälfte herabgedrückt; es kann also auch hier eine Einwirkung des Kochsalzes auf die Verminderung des Schwefelsäureanhydridgehaltes deutlich beobachtet werden. Die Endkonzentration an Schwefeltrioxyd ist selbst, nachdem anfänglich außer dem Natriumchlorid auch noch 0,68% Schwefeltrioxyd als Calciumsulfat zugegeben wurden, mit 0,18% geringer als diejenige des reinen Ziegeltones (0,24%) nach dem Brennen im Zickzackofen.

Zieht man nun noch die Resultate der im elektrischen Muffelofen durchgeführten Versuche zum Vergleich heran, so kann man sehr deutlich die Einwirkung der im Ringofen durch die Kohle entstandenen Schwefeldioxydgase auf den Ziegelton erkennen. Während sowohl reiner als auch mit Natriumchlorid vermischter Ziegelton nach dem Brennen auf 1000° im elektrischen Muffelofen überhaupt keinen Schwefeltrioxydgehalt aufweisen, wurden im Zickzackofen einmal 0,24% Schwefelsäureanhydrid, das andere Mal 1,13% Schwefelsäureanhydrid aufgenommen. Dasselbe Verhalten kann an den mit Calciumsulfat und Natriumchlorid vermischten Probekörpern beobachtet werden, wobei bei dem im elektrischen Ofen geglühten eine Abnahme von 0,6% Schwefelsäureanhydrid, bei dem im Ringofen eine solche von 0,5% Schwefeltrioxyd zu verzeichnen ist.

Für die zuletzt aufgestellten Vergleiche ist allerdings zu berücksichtigen, daß die im Zickzackofen durch die Segerkegel festgestellte Temperatur um etwa 40° niedriger war, als die im elek-

trischen Muffelofen mit dem Thermoelement gemessene. Andererseits war aber auch die Brenndauer im Zickzackofen viel länger, weshalb die Temperaturunterschiede dadurch wieder ausgeglichen sein dürften, vor allem da die mit dem optischen Pyrometer ausgeführten Messungen sich einem Mittelwert von  $1000^{\circ}$  nähern.

Faßt man die oben angeführten Ergebnisse zusammen, so kann festgestellt werden, daß das Kochsalz auch in schwefeldioxydhaltiger Atmosphäre stark entsulfatisierend einwirkt, aber die Endkonzentrationen an Schwefeltrioxyd nicht so weitgehend herabzusetzen vermag, wie bei etwa gleichem Sulfatgehalt in  $\text{SO}_2$ -freier Brennphase. Es ist aber sicher nicht als eine verminderte Zersetzungsfähigkeit des Natriumchlorids zu deuten, sondern darauf zurückzuführen, daß durch die dauernde Schwefeldioxydaufnahme das Natriumchlorid schließlich verbraucht wird und dadurch weiter aufgenommenes Sulfat nicht mehr zersetzen kann.

Durch die obige Feststellung wäre es ja nun gegeben, eine Methode, die eventuell in der Praxis zur Verhütung von Ausblühungen Anwendung finden könnte, herauszuarbeiten. Versuche müßten darüber Aufschluß geben, wie sich die Formlinge beim Trocknen, Brennen usw. durch den Natriumchloridzusatz bei der praktischen Herstellung verhalten; vor allem müßte festgestellt werden, ob beim Trocknen sich bereits das Kochsalz wieder ausscheidet und dadurch eventuell beim darauffolgenden Brennen Verfärbungen auftreten. In den oben im kleinen durchgeführten, praktischen Versuchen konnte keine äußere Veränderung, die irgendwie nachteilig sein würde, beobachtet werden. Die Farbe und auch die Struktur waren nach dem Brennen genau so beschaffen, wie bei Proben ohne irgendwelchen Zusatz. Ob durch das Entweichen des Chlors die Porosität der Probeziegel eine Veränderung erfahren hatte, wurde nicht untersucht.

#### b) Brennversuche im Ringofen mit Normalziegelton unter Zusatz von Fluoriden.

Nachdem die Untersuchungen über das Verhalten von Salzgemischen in Tonen, im speziellen von Chloriden und Sulfaten, mit den zuletzt erwähnten Versuchen im Zickzackofen ihren Abschluß gefunden haben, sollen noch ganz kurz an dieses Kapitel anschließend einige mit Fluoriden, sowohl für sich als auch im Gemenge mit Calciumsulfat im Ziegelton, durchgeführte Versuche behandelt



werden. Es war ja schon darauf hingewiesen worden, daß die entsulfatisierende Wirkung wahrscheinlich auf beide Komponenten des Natriumchlorids zurückzuführen ist, weil Natriumcarbonat kaum Einwirkungen in dieser Richtung zeigte und weiterhin die Chloride des Magnesium und des Calciums ähnlichen Einfluß ausübten wie die Alkalichloride. Jedoch war nicht zu erkennen, ob die Einwirkung zur Hauptsache dem Chlor oder dem metallischen Bestandteil im Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid zukam. Um hier näheren Aufschluß zu erhalten, wurde noch ein zweites Halogen, das Fluor, in seinen Salzen zu Versuchen herangezogen. Handelte es sich in erster Linie um eine Wirkung des Chlors, dann war bei dem wesentlich elektroaffineren Fluor noch stärkere Reaktion zu erwarten. Andererseits mußte die Verwendung von Aluminiumfluorid, dessen Kation eine wesentlich schwächere Base bildet als diejenigen der bisher untersuchten Salze, den Anteil der metallischen Bestandteile der Salze bei der Entschwefelung aufdecken. War nämlich für die Entsulfatisierung der Tone, der auf die Chlor- und Fluoreinwirkung folgende Aufschluß durch Natriumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd maßgebend, dann war zu erwarten, daß die Herabsetzung des Schwefelgehaltes beim schwächer basischen Aluminiumoxyd ausbleiben oder doch sehr viel geringer sein würde.

Die für diese Versuche aus dem Ziegelton hergestellten Probekörper, die einerseits eine Mischung von Calciumsulfat mit je einem der Fluoride des Aluminiums, Calciums und Natriums, andererseits aber auch nur die obengenannten Fluoride für sich enthielten, wurden zum Teil im elektrischen Muffelofen, zum Teil auch im Ringofen gebrannt, um das Verhalten der Probeziegel in reiner und in schwefeldioxydhaltiger Luft während des Brennens kennen zu lernen. Außer den obengenannten Probekörpern wurde zum Vergleich für das Verhalten während des Brennens im Ringofen ein aus reinem Ton bestehender Probeziegel geformt, durch den, wie bei den Versuchen mit Natriumchlorid im Zickzackofen, die Schwefeltrioxydaufnahme nach dem Brennen festgestellt werden sollte. Es wurde jeweils nur die Anfangskonzentration bei 110° und zwar nur die des Calciumsulfates, und der Endgehalt desselben nach dem Brennen, das im elektrischen Ofen wie bei allen früheren Versuchen 7 Stunden bei 1000° geschah, festgestellt. Die gesamten vorhin erwähnten Probekörper wurden mit den Segerkegeln zusammen im Zickzackofen gebrannt. Die Temperatur betrug nach dem Verhalten der Segerkegel 940—950°, dagegen konnten mit

dem optischen Pyrometer ähnlich wie bei den vorhergehenden Versuchen etwa 1000° durchschnittlich festgestellt werden. Die Brenndauer war dieselbe wie bei der obengenannten Untersuchung.

Tabelle 12.

Zugesetztes Salz	Anfangsgehalt bei 110° in % SO <sub>3</sub>	Endgehalt im Ringofen nach dem Brennen in % SO <sub>3</sub>	Endgehalt im elektrischen Ofen nach dem Brennen bei 1000° in % SO <sub>3</sub>
CaSO <sub>4</sub> + 1% AlF <sub>3</sub>	0,80	0,40	0,33
CaSO <sub>4</sub> + 1% AlF <sub>3</sub>	0,80	0,30	0,27
CaSO <sub>4</sub> + 1% NaF	0,76	0,30	0,08
CaSO <sub>4</sub> + 1% AlF <sub>3</sub>	—	0,16	—
CaSO <sub>4</sub> + 1% CaF <sub>2</sub>	—	0,10	—
CaSO <sub>4</sub> + 1% NaF	—	0,08	—
CaSO <sub>4</sub> ohne Zusatz von Salzen	—	0,17	—

An Hand der Tabelle 12, in der die Werte sowohl für die Versuche im Ringofen als auch für diejenigen im elektrischen Ofen zusammengestellt sind, sollen die erhaltenen Resultate näher besprochen werden. Zunächst kann an den Versuchen, die mit den bereits erwähnten Fluoriden und Calciumsulfat zusammen im elektrischen Ofen ausgeführt wurden, für die Fluoride ein den Chloriden ähnliches Verhalten festgestellt werden, indem die ersteren auf das Calciumsulfat beim Brennen auf 1000° stark zersetzend einwirken, wobei das Natriumfluorid einen dem Natriumchlorid prozentual gleichzusetzenden Einfluß ausübt, daß Calciumfluorid die Endkonzentration im Vergleich zum Calciumsulfat allein im Ziegelton bei etwa gleichem Anfangsgehalt an Schwefeltrioxyd um die Hälfte herabdrückt, während das Aluminiumfluorid nur noch eine sehr geringe Wirkung ausübt.

Vergleicht man in diesen Probekörpern die Schwefelsäureanhydridkonzentrationen mit denjenigen der gleichen im Zickzackofen gebrannten Probeziegel, so ergibt sich, daß alle 3, sogar die mit Natriumfluorid und Calciumsulfat vermischten Versuchskörper, verhältnismäßig hohen Schwefeltrioxydgehalt nach dem Brennen aufweisen, obwohl derselbe, verglichen mit dem Endgehalt, der nach dem Brennen im elektrischen Ofen aus dem mit Calciumsulfat allein versetzten Ziegelton resultiert, um etwa 0,1—0,2% niedriger liegt.

Auch bei den nur mit Fluoriden versetzten Probeziegeln kann, gegenüber denjenigen ohne Fluoridzugabe gebrannten, ebenfalls eine



Verminderung des Endgehaltes an Schwefeltrioxyd nach dem Brennen im Zickzackofen konstatiert werden, wobei das Natriumfluorid wiederum den stärksten Einfluß ausübt und den Endgehalt auf etwa die Hälfte reduziert, das Calciumfluorid eine etwas geringere Einwirkung besitzt, während das Aluminiumfluorid eine kaum merkliche Konzentrationsveränderung des Schwefelsäureanhydrids hervorruft. Daraus geht hervor, daß auch der basische Bestandteil stark wirksam ist, allerdings nur, wenn eine Wirkung des Chlors oder Fluors voraufgeht.

Zusammenfassend ergibt sich also aus den eben beschriebenen Versuchen, daß die untersuchten Fluoride ebenso wie die Chloride und vor allem das Natriumfluorid sowohl in reiner, als auch Schwefeldioxyd enthaltender Luft auf das Calciumsulfat bei hoher Temperatur eine zersetzende Wirkung ausüben. Der nach dem Brennen im Ringofen resultierende Schwefeltrioxydendgehalt wird durch Natriumfluorid und Calciumfluorid stark herabgemindert. Daß das Natriumfluorid nicht stärker auf Sulfate einwirkt als Natriumchlorid, besagt, bezüglich der eingangs aufgeworfenen Frage, daß nicht nur das Chlor oder das Fluor in diesen Salzen wirksam sind, sondern auch der metallische Bestandteil daran Anteil haben muß. Das wird besonders deutlich beim Calciumfluorid und Aluminiumfluorid. Bei letzterem müßte bei einer Fluorwirkung die Entsulfatisierung am größten sein. Das ist aber nicht der Fall. Die geringere Einwirkung des Aluminiumfluorids zeigt vielmehr, daß infolge der geringeren Basizität des Aluminiumoxyds hier der basische Aufschluß weitgehend ausfällt. Vielleicht geht die Einwirkung so vor sich, daß sich das Chlor (Fluor) wie auch das Natriumoxyd ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  bzw. die basischen Bestandteile der Salze überhaupt) gewissermaßen als Aufschlußmittel ergänzen und unterstützen, und die Nichttonbestandteile so umsetzen, daß diese Sekundärprodukte dann die Sulfate zerstören. Es wäre durchaus denkbar, daß der Chloraufschluß dem nun folgenden basischen Aufschluß erst die Wege öffnet und dessen Einwirkung überhaupt erst ermöglicht.<sup>1)</sup>

Eine Entscheidung der Frage, welche Nichttonbestandteile bei der Entschwefelung mitwirken und wie sich erstere umsetzen, ist da-

<sup>1)</sup> Für die Mitwirkung des sauren Bestandteils der Salze spricht eine Beobachtung, die wir der persönlichen Mitteilung von Prof. GRUBE, Stuttgart, verdanken. Bei Untersuchungen zwischen  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  ist der Zersetzungsdruck des  $\text{CaSO}_4$  bei  $1000^\circ$  schon recht beträchtlich, während derjenige des  $\text{CaSO}_4$  allein bei dieser Temperatur wesentlich kleiner ist (kaum meßbar).

durch herbeizuführen, daß man dem Kaolin die tonverunreinigenden Stoffe einzeln zumischt und nun untersucht, welcher die Entsulfatierung veranlaßt. Wir haben mit diesen Versuchen begonnen und werden darüber in Kürze berichten<sup>1)</sup>.

#### 8. Umsetzungen der löslichen Salze nach dem Brennen.

Wenn man unter Berücksichtigung dessen, daß Ziegel in der Praxis fast ausnahmslos bei 900—1000° gebrannt werden, nach allen, im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen das Verhalten der löslichen Salze kritisch wertet, so ergibt sich, daß eigentlich nur Calciumsulfat bei diesen Temperaturen noch beständig und nach dem Brennen in ausblühungsfähiger Menge vorhanden sein kann. Man sollte deshalb erwarten, daß dieses Salz im allgemeinen die Ausblühungen veranlaßt. Untersucht man aber bei grobkeramischem Gut die sich unter dem Einfluß der Witterung bildenden Ausscheidungen, so stellt man fest<sup>2)</sup>, daß diese häufig, neben Calciumsulfat, aus den Sulfaten der Alkalien und des Magnesiums bestehen, aus den Salzen also, denen die größte, zermürbende Kraft zugeschrieben wird. Nach den obigen Befunden war es aber unwahrscheinlich, daß primär nach dem Brand noch Alkalisulfate bzw. Magnesiumsulfat vorliegen konnten, vielmehr mußten sich diese sekundär aus Calciumsulfat einerseits und Magnesium bzw. Alkaliverbindungen andererseits unter der Wechselwirkung von Sonne und Regen zurückbilden. Nun ist es ja eine bekannte Tatsache, daß bei hohen Temperaturen zwischen Calcium und Magnesium und Calcium und Natrium die Affinität sich insofern umkehrt, als z. B. durch Calciummetall bei 800° metallisches Natrium aus schmelzendem Natriumchlorid ausgetrieben wird. Wenn also das bei höherer Temperatur basischere Calcium unter diesen Bedingungen im Ton

<sup>1)</sup> Die Vermutung, daß Eisenoxyd, welches der sehr stark entsulfatisierende Wirkung zeigende, frühsinternde Ton in großen Mengen enthielt, mitwirken würde, hat sich als trügerisch erwiesen, insofern als zugesetztes Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat keinen nennenswerten Einfluß erkennen ließen.

<sup>2)</sup> PALMER, Keram. Ber. 9 (1928), 514; Techn. Papers of the Bureau of Standards, 19. VI. 1928, S. 579; s. a. T.I.Z. 3 (1895), 28; (1895), 60; 19 (1877), 147; 20 (1879), 179; 46 (1893), 1168; 18 (1894), 375; 13 (1894), 297; 150 (1900), 2055; 130 (1916), 732; 37 (1896), 601; 40 (1903), 570; 65 (1922), 632; 15 (1926), 236; POLLACK, Verwitterungen, Wien 1923, S. 549; T.I.Z. 30 (1897), 305; 6 (1910), 53; 53 (1922), 522; 150 (1900), 2055; 21 (1902), 218; 48 (1894), 84; GÜNTHER, Diss. 1896, Güstrow, Opitzverlag. T.I.Z. 135 (1906), 2014; 54 (1902), 709.



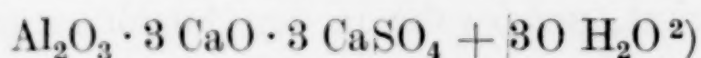
den Sulfatrest an sich zu reißen vermag, so werden die nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur basischeren Alkalien und das Magnesium, besonders bei Gegenwart von Wasser (Regen), jetzt umgekehrt eine stärkere Bindungskraft für den Sulfatrest haben als das Calcium, und so war die Möglichkeit einer Umsetzung, zwischen vom Brennen her vorliegenden Natriumsilikaten und Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumsilikat einerseits mit Calciumsulfat andererseits unter Bildung von Alkalisulfat bzw. Magnesiumsulfat, durchaus als möglich anzusehen. Diese Überlegung wurde um so mehr gestützt, als aus der Literatur bekannt war, daß der in Wasser unlösliche Feldspat bei Gegenwart von Gips leicht zersetzt wird. Nach MÄCKLER<sup>1)</sup> findet bei Berührung zwischen Feldspat und Gips eine Umsetzung in der Weise statt, daß sich schwefelsaures Alkali bildet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das beim Brennen bei Zusatz von Alkalien gebildete Alkalisilicat in dieser Weise mit dem schwefelsauren Kalk reagiert, und so die in den Ausblühungen festgestellten Alkalisulfate durch Umsetzung sekundär entstehen. Da für Magnesiumverbindungen sich in der Literatur keine Angaben und Hinweise für die Sekundärbildung von Magnesiumsulfat finden, wurden hier einige orientierende Versuche durchgeführt<sup>2)</sup>.

Zuerst wurden rein qualitativ etwa gleiche Mengen Calciumsulfat und Magnesiumoxyd einerseits und Calciumsulfat und Magnesiumsilicat andererseits im Gemenge miteinander im bedeckten Becherglas mit etwa 500 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser übergossen, einige Tage sich selbst überlassen. Parallel wurden je die einzelnen Substanzen für sich unter gleichen Bedingungen aufgehoben. Das dabei im Laufe der Zeit verdunstende Wasser wurde nicht ersetzt. Während bei den Proben der Salze für sich allein keinerlei Ausscheidungen beobachtet wurden, kristallisierten bei dem Versuch von Calciumsulfat und Magnesiumoxyd im Gemenge und dem analogen Versuch von Calciumsulfat und Magnesiumsilicat im Gemisch ringsherum an der Berührungsfläche des Wasserspiegels mit der Becherglaswand

<sup>1)</sup> H. MÄCKLER, Die Ausblühungen des Mauerwerks, ihre Entstehung und Bekämpfung. Berlin 1904, Verlag der Tonindustrie-Zeitung. T.I.Z. 57 (1900), 833; 40 (1905), 437; 26 (1905), 250; 136 (1908), 2018; 56 (1899), 803; 61 (1902), 812; 151 (1913), 2026; 43 (1899), 628; 37 (1903), 512; 61 (1902), 812; 100 (1916), 563; 113 (1906), 1752; 149 (1913), 1985; 59 (1927).

<sup>2)</sup> Man untersuchte hier auch die Umsetzungen zwischen Magnesiumsulfat und Calciumsilicat beim Brennen und konnte feststellen, daß Magnesiumsulfat sich bei hohen Temperaturen teilweise mit dem Calciumsilicat zu Calciumsulfat und Magnesiumsilicat umsetzt.

kleine, weiße, in Wasser scheinbar nur wenig lösliche Produkte aus. Die Mengen waren zu klein, um zur Basis von exakten quantitativen Bestimmungen gemacht werden zu können. Man begnügte sich deshalb damit, eine mikrochemische qualitative Analyse durchzuführen, um zu klären, ob es sich um Ausscheidungen von Calciumsulfat oder auch Magnesiumsulfat handelte. Dabei konnte eindeutig festgestellt werden, daß neben Sulfat und Calcium auch Magnesium in großen Mengen, schätzungsweise zu 40%, in dieser kristallinen Substanz vorlag. Mikroskopische Untersuchungen des Ausgangsmaterials gaben keinen weiteren Aufschluß, vor allem ließ sich nicht eindeutig erkennen, ob es sich dabei um ein Gemenge von Calciumsulfat mit Magnesiumsulfat<sup>1)</sup> oder mit Magnesiumoxyd oder gar um Doppelsalze handelte. Denn vom Zementbacillus her war es ja bekannt, daß Gips mit dem im Zement vorhandenen Kalk und der Tonerde ein Doppelsalz (eben den Zementbacillus) von der Formel:



zu bilden vermag, und es war ja von vornherein nicht von der Hand zu weisen, daß auch Magnesium und Calcium ähnliche Verbindungen eingehen könnten. Es wurden deshalb, die im folgenden beschriebenen quantitativen Versuchsreihen durchgeführt, wobei lediglich die Frage, ob sekundär durch Umsetzung Magnesiumsulfat entsteht, geklärt werden sollte.

Es ist anzunehmen, daß das Magnesium nach dem Brennen zum Teil als Oxyd vorliegt, so daß für die Umsetzungsuntersuchungen Magnesiumoxyd und Calciumsulfat als Ausgangsmaterial gewählt wurden. In Frage kamen hier natürlich in Analogie zu den praktischen Verhältnissen nur Versuche bei Gegenwart von Wasser. Von

<sup>1)</sup> Die Schwerlöslichkeit des Produktes in  $\text{H}_2\text{O}$  spricht gegen diese Annahme.

<sup>2)</sup> POLLACK, l. c. Ausführlich in: ENDEL, „Über neue Zementforschung“ Z. anorg. u. allg. Chem. **31**, I (1918), 196, 233, 238ff. MICHAELIS, „Schädigungen und Erkrankungen des Zements“, Z. d. Ver. deutsch. Ing. **61** (1918), 982 „Wasser und Abwasser“ **13** (1918/19), 53. PASSOW, „Beschädigungen an Bauwerken durch sulfathaltige Wässer“, Zentralbl. d. Bauverw. **37** (1917), 354; „Wasser und Abwasser“ **12** (1918), 16; H. NITZSCHES Schriften. NITZSCHE, „Das Kalktonerdesulfat als Betonzerstörer“, Z. angew. Chem. **32**, I (1919), 21—24; Chem. Zbl. **1919**, II, 495. „Wasser und Abwasser“ **14** (1919/20), 22. MIKSCH, „Das Treiben des Betons“, Z. angew. Chemie **31**, II (1918), 439. KOMERELL, Zentralbl. d. Bauverw. **37** (1917), 252. „Über die Bildung des Zementbacillus“, Armierter Beton, 1916, S. 12. „Das Verhalten verschiedener Zemente in Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen usw.“ Chem. Zbl. **1919**, IV, 43; „Wasser und Abwasser“, **14** (1919/20), 215.



der Überlegung ausgehend, daß Magnesiumsulfat wesentlich löslicher ist, als totgebrannter Gips, wollte man aus der Zunahme an Sulfat in dem über diesen festen Salzgemischen stehenden Wasser auf eine Umsetzung des Magnesiumoxydes zu Magnesiumsulfat schließen. Deshalb brachte man ein Gemenge von je 5 g Calciumsulfat und 5 g Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumsilicat und Calciumsulfat in Meßkolben von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt und füllte bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Unter häufigem Umschütteln blieben nun diese Kolben je 3 Tage stehen. Darnach entnahm man den einzelnen Kolben gleichzeitig aliquote Mengen der Lösung für eine Sulfat-, Magnesium- und Calciumbestimmung. Durch parallel angesetzte Versuche, bei denen man Calciumsulfat, Magnesiumoxyd und Magnesiumsilicat jedes für sich, und zwar je 5 g, in 500 cm<sup>3</sup> Meßkolben gab und bis zur Marke mit destilliertem Wasser füllte, konnte man deren Löslichkeit als solche unter den hier gewählten Versuchsbedingungen ermitteln und einen Vergleich mit der im Gemenge festgestellten Löslichkeit anstellen. Sowohl das verwandte Calciumsulfat wie auch Magnesiumoxyd und Magnesiumsilicat waren MERCK's Erzeugnisse pro analysi. Alle Ausgangsmaterialien wurden vorher 7 Stunden bei 1000° gebrannt.

Die folgenden Zahlenwerte lassen nun keinen Zweifel darüber, daß tatsächlich solche Umsetzungen statthaben, und das in den Ausblühungen beobachtete Magnesiumsulfat seine Entstehung sekundär der Umsetzung von Magnesiumverbindungen mit Calciumsulfat verdankt und dadurch sein Auftreten erklärt ist. Während sich nämlich über einem Bodenkörper von 5 g Calciumsulfat allein in 500 cm<sup>3</sup> Wasser in je 100 cm<sup>3</sup> davon eine Schwefeltrioxydkonzentration von 0,1276 g feststellen ließ, betrug diese unter gleichen Verhältnissen bei einem Bodenkörpergemenge von 5 g Calciumsulfat und 5 g Magnesiumoxyd 0,1418 g Schwefelsäureanhydrid und bei einem solchen aus 5 g Calciumsulfat und 5 g Magnesiumsilicat sogar 0,1662 g Schwefeltrioxyd. Um nun feststellen zu können ob diese Löslichkeitszunahme lediglich auf Bildung von Magnesiumsulfat zurückzuführen war, wurden auch Calcium und Magnesium in je 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösungen quantitativ bestimmt.

Dabei ergab sich aber überraschenderweise, daß die Löslichkeit des Calciumsulfates scheinbar durch die Gegenwart von Magnesiumoxyd erhöht wird, denn statt 0,1276 g Schwefeltrioxyd konnten jetzt 0,1309 g an Calcium gebundenes Schwefelsäureanhydrid in Lösung festgestellt werden, was einer Schwefeltrioxydzunahme von 0,0033 g

entspricht. Der Gehalt an Calcium in der Lösung reichte aber nicht aus, um alles zugleich vorhandene Schwefeltrioxyd zu binden, sondern 0,0109 g Schwefelsäureanhydrid sind darüber hinaus noch vorhanden. Unter der Annahme, daß dieses an Magnesium gebunden ist, würde sich für dieses Element ein Wert von 0,0033 g errechnen, während die quantitative Bestimmung einem solchen von 0,0024 g ergab, der bis auf 0,9 mg mit dem errechneten übereinstimmt. Allerdings ist hierbei die Löslichkeit des Magnesiumoxydes in Wasser nicht berücksichtigt worden, die nach den angestellten Versuchen unter den hier vorliegenden Bedingungen 0,0009 g ausmacht. Selbst aber, wenn man diesen Wert für Magnesiumoxyd nach berücksichtigt, lassen die Resultate keinen Zweifel darüber, daß eine Umsetzung zwischen Magnesiumoxyd und Calciumsulfat unter Bildung von Magnesiumsulfat stattgefunden hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Salzpaar Magnesiumsilicat und Calciumsulfat. Jedoch war hier eine Löslichkeitszunahme von Calciumsulfat durch Magnesiumsilicat nicht festzustellen. Die entsprechenden Werte betragen:

Löslichkeit von Calciumsulfat allein in

100 cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	0,1276 g SO <sub>3</sub>
Gesamtmenge SO <sub>3</sub> in der Lösung des	
Gemenges . . . . .	0,1662 g SO <sub>3</sub>
An Ca gebundenes SO <sub>3</sub> . . . . .	0,1265 g SO <sub>3</sub>
	Differenz: 0,0397 g SO <sub>3</sub>
Diese auf Mg umgerechnet ergibt . . .	0,0125 g Mg
Gefundene Menge Mg . . . . .	0,0104 g Mg

Man sieht hieraus, daß sich auch Magnesiumsilicat mit Calciumsulfat zu Magnesiumsulfat umsetzen muß.

Wenn diese Versuche auch nur orientierenden Charakter haben, so zeigen sie doch klar, daß die nach dem Brennen vorhandenen Systeme keineswegs chemisch zur Ruhe kommen, sondern in mannigfacher Weise unter dem Wechsel von Regen und Sonne miteinander in Reaktion treten. Die Umsetzungen der Magnesiumsalze mit Calciumsulfat, das Auftreten von Magnesiumsulfat in den Ausblühungen sind damit völlig aufgeklärt.

**Stuttgart**, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1929



## Beziehungen zwischen den Ionenradien und Entropie und Schwingungszahl bei Alkalihaloiden.

Von W. HERZ.

Bei meinen Untersuchungen über die Entropie der Salze<sup>1)</sup> bin ich auch dazu geführt worden, zu prüfen, ob zwischen dieser energetischen Größe und den Ionenradien sich ein einfacher Zusammenhang auffinden läßt. Bei den Alkalihaloiden habe ich vor kurzem<sup>2)</sup> aus den von GOLDSCHMIDT und PAULING mitgeteilten Ionenradien die Ionenmolvolume in der Weise abgeleitet, daß ich für die beiden zu einem Alkalihaloid gehörigen Ionen unter Annahme kugelförmiger Gestalt ihre Raummaße berechnete und addierte. Diese Größen habe ich in der folgenden Tabelle mit  $V_i$  bezeichnet, während unter  $S$  die Entropien stehen, die ich meinen anfangs zitierten Abhandlungen entnommen habe.

	$V_i$	$S$	$\sqrt[3]{V_i}$	$S : \sqrt[3]{V_i}$
LiF . . . . .	$1,15 \cdot 10^{-23}$	12,67	$2,26 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^8$
LiCl . . . . .	2,62	14,53	2,97	4,9
LiBr . . . . .	3,25	16,95	3,19	5,3
LiJ . . . . .	4,48	18,33	3,55	5,2
NaF . . . . .	1,38	16,25	2,40	6,8
NaCl . . . . .	2,85	18,11	3,05	5,9
NaBr . . . . .	3,48	20,53	3,26	6,3
NaJ . . . . .	4,71	21,91	3,61	6,1
KF . . . . .	2,00	17,83	2,71	6,6
KCl . . . . .	3,47	19,69	3,26	6,0
KBr . . . . .	4,10	22,11	3,45	6,4
KJ . . . . .	5,33	23,49	3,76	6,2
RbF . . . . .	2,37	20,16	2,87	7,0
RbCl . . . . .	3,84	22,02	3,37	6,5
RbBr . . . . .	4,47	24,44	3,55	6,9
RbJ . . . . .	5,70	25,82	3,85	6,7
CsF . . . . .	2,96	21,47	3,09	6,9
CsCl . . . . .	4,43	23,33	3,54	6,6
CsBr . . . . .	5,06	25,75	3,70	7,0
CsJ . . . . .	6,29	27,13	3,98	6,8

Die Zusammenstellung lehrt, daß die Ionenmolvolume und die Entropien bei den Alkalihaloiden sowohl mit dem Atomgewicht

<sup>1)</sup> W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 116; **179** (1929), 277.

<sup>2)</sup> W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 303.

des Alkalimetalls als auch des Halogens steigen; das Wachsen ist bei den Ionenmolvolumen stärker als bei den Entropien, aber letztere vermehren sich ziemlich genau so, wie die (fiktiven) Ionenmolradien ( $\sqrt[3]{V_i}$ ), so daß die Quotienten aus  $S$  und  $\sqrt[3]{V_i}$  angenähert gleich ausfallen. Die verhältnismäßig größten Unterschiede zeigen die Lithiumsalze gegenüber den anderen Alkalihaloiden; gerade bei Lithium ist jedoch der Ionenradius am wenigsten sicher bekannt, da hier zwischen den Angaben von GOLDSCHMIDT und PAULING relativ große Unterschiede vorhanden sind (vgl. meine anfangs zitierte Abhandlung).

Weiterhin konnte ich zwischen den Ionenvolumen  $V_i$  und der Schwingungszahl  $\nu$  der Alkalihaloide eine Beziehung feststellen. Die Schwingungszahlen der Alkalihaloide sind von mir vor einiger Zeit aus den Schmelzpunktsdichten nach der LINDEMANN'schen Formel recht genau berechnet worden<sup>1)</sup>.

	$\nu$	$V_i$	$\nu \cdot V_i$
LiF . . . . .	$15,19 \cdot 10^{12}$	$1,15 \cdot 10^{-23}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$
NaF . . . . .	10,99	1,38	1,52
KF . . . . .	7,54	2,00	1,51
LiCl . . . . .	8,30	2,62	2,17
NaCl . . . . .	7,13	2,85	2,03
KCl . . . . .	5,57	3,47	1,93
RbCl . . . . .	4,05	3,84	1,56
CsCl . . . . .	3,31	4,43	1,47
LiBr . . . . .	5,25	3,25	1,71
NaBr . . . . .	4,95	3,48	1,72
KBr . . . . .	4,11	4,10	1,69
RbBr . . . . .	3,26	4,47	1,46
CsBr . . . . .	2,85	5,06	1,44
NaJ . . . . .	3,61	4,71	1,70
KJ . . . . .	3,18	5,33	1,69
RbJ . . . . .	2,63	5,70	1,50
CsJ . . . . .	2,40	6,29	1,51

Die Ionenvolumen steigen und die Schwingungszahlen fallen mit wachsenden Atomgewichten bei den Salzen aus analogen Kationen und Anionen. Die beiden Veränderungen sind keineswegs völlig gleichartig, aber die unter  $V_i \cdot \nu$  stehenden Zahlen zeigen doch, daß zwischen Ionenvolumen und Schwingungszahlen eine einfach umgekehrte Proportionalität mit einer gewissen Annäherung erfüllt ist.

<sup>1)</sup> W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 221.

**Breslau**, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 18. November 1929.

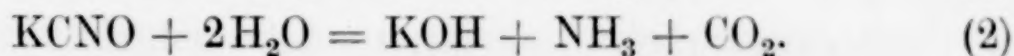
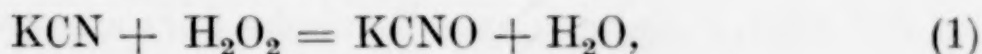
Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1929.



## Über die Wirkung von Perhydrol auf Rhodanverbindungen.

Von FRITZ SCHUSTER.

Cyanide lassen sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu Cyansäure oxydieren, die mit Wasser leicht zu Kohlendioxyd und Ammoniak verseift. Nach A. Bock<sup>1)</sup> verläuft diese Reaktion quantitativ, so daß sie sich dazu benutzen läßt, Chloride neben Cyaniden nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen, indem man die Cyanide auf obige Weise zerstört. Die hierbei eintretenden Reaktionen wären:



Es war anzunehmen, daß sich Rhodanide ähnlich verhalten. Vorversuche ergaben, daß beim Erwärmen von alkalischen Rhodankaliumlösungen mit Perhydrol (30%igem Wasserstoffsuperoxyd) Ammoniak frei wird; da sich ferner durch Ansäuern der mit Perhydrol behandelten Lösung Kohlendioxyd entwickelte, schien sich ein den Reaktionen (1) und (2) entsprechender Vorgang zu bestätigen.

Der Rhodanschwefel geht bei der Oxydation in Schwefelsäure über; E. HEBERLEIN<sup>2)</sup> hat auf Grund dieser Beobachtung eine Rhodanbestimmung ausgearbeitet. Es oxydiert mit 3—4%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in ammoniakalischer Lösung und fällt die entstehende Schwefelsäure mit Bariumchlorid in bekannter Weise. Seine Methode hat jedoch den Nachteil, daß zur vollständigen Oxydation mehr als 24 Stunden nötig sind.

Es zeigte sich nun, daß die Oxydation beim Arbeiten mit Perhydrol viel rascher verläuft. Am günstigsten erwies sich folgende Arbeitsweise:

0,1—0,2 g der festen Probe oder eine entsprechende Menge einer Rhodansalzlösung werden mit  $\pm 50 \text{ cm}^3$  n/2-Kalilauge und  $5 \text{ cm}^3$

<sup>1)</sup> A. BOCK, Chem.-Ztg. 50 (1926), 391.

<sup>2)</sup> E. HEBERLEIN, siehe F. P. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Bd.

Perhydrol versetzt, im bedeckten Becherglas auf dem Wasserbad etwa 1 Stunde lang erwärmt, hierauf zum Sieden erhitzt und ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht. Nunmehr wird mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchloridlösung in bekannter Weise gefällt.

Zwei Lösungen mit 17,47 g KCNS bzw. 11,34 g KCNS/Liter (bestimmt durch Titration mit n/10-Silbernitratlösung unter Zusatz von Eisenammonalaun als Indikator) wurden nach der beschriebenen Weise analysiert und ergaben:

I.		II.	
17,17	} im Mittel: 17,43 g KCNS/Liter	11,24	} im Mittel: 11,27 g KCNS/Liter
17,40		11,29	
17,73			

Die Methode läßt sich in Abwesenheit von anderen durch Perhydrol oxydierbaren Schwefelverbindungen auch anwenden, wenn sonst noch durch Silbernitrat fällbare Ionen vorhanden sind. Es sei der Analysengang einiger Gemische kurz angegeben.

#### 1. Rhodanid-Chloridgemisch:

A. Man bestimmt in einer Probe die Summe von Rhodanid und Chlorid durch Titration mit Silbernitratlösung. In einer zweiten Probe oxydiert man in der beschriebenen Weise zu Sulfat.

B. Man bestimmt in einer Probe das Rhodanid durch Oxydation zu Sulfat. In einer zweiten Probe zerstört man das Rhodanid ebenfalls durch Oxydation und fällt das Chlorion mit Silbernitrat.

#### 2. Rhodanid-Cyanid-Chloridgemisch:

a) Bestimmung der Summe aller drei Körper mit Silbernitrat.

b) Rhodanidbestimmung durch Oxydation zu Sulfat.

c) Zerstörung von Cyanid und Rhodanid durch Oxydation mit Perhydrol und Fällung des Chlorions mit Silbernitrat.

Es war nun von Interesse, ob die Oxydation zu Cyanat und dessen Verseifung zu Kohlendioxyd und Ammoniak quantitativ verlaufen. Wenn dies nämlich der Fall wäre, könnte man die Rhodanmenge aus der Ammoniakmenge berechnen. Um etwaige Einwirkungen von Konzentrationsänderungen festzustellen, wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt:

1. 10 cm<sup>3</sup> Probe (11,34 g KCNS/Liter wurden mit  $\pm 30$  cm<sup>3</sup> 33%iger Kalilauge und  $\pm 5$  cm<sup>3</sup> Perhydrol im Destillierkolben oxydiert, das Ammoniak ausgekocht und in 50 cm<sup>3</sup> n/2-Schwefelsäure aufgefangen. Die unverbrauchte Schwefelsäure wurde zurücktitriert und das Ergebnis auf Rhodankalium umgerechnet:

gefunden: 2,38 und 2,19 g KCNS/Liter.



2. wie 1., doch statt konz. Lauge  $\pm 50 \text{ cm}^3$  n/2-Kalilauge:

gefunden: 6,07 und 5,39 g KCNS/Liter.

3. wie 1., doch ohne Laugenzusatz oxydiert. Lauge erst zum Abdestillieren des Ammoniaks zugegeben:

gefunden: 6,22 und 6,32 g KCNS/Liter.

4. wie 1., doch Oxydation in schwach saurer Lösung ( $\pm 10 \text{ cm}^3$  Schwefelsäure); zur Ammoniakdestillation Zusatz von Kalilauge:

gefunden: 3,40 und 3,69 g KCNS/Liter.

Diese Versuchsreihen zeigen, daß die Oxydation zu Cyanat und die Verseifung zu Ammoniak um so günstiger verlaufen, je näher die Lösungen dem neutralen Zustand sind; eine quantitative Umsetzung erfolgt jedoch nie. Es müssen daher Nebenreaktionen stattfinden, was auch aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Würde die Oxydation (1) bzw. die Verseifungsreaktion (2) allein und quantitativ verlaufen, dann müßte sich bei Anwendung von reinem Rhodankalium, wie es zu meinen Versuchen diente, nach Entfernung des Ammoniaks in der Lösung aus den Bestandteilen des angewandten Salzes Kaliumbisulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) bilden, da im Rhodankalium auf 1 Atom Kalium 1 Atom Schwefel kommt.

1.  $10 \text{ cm}^3$  Probe (17,47 g KCNS/Liter) wurden mit (genau)  $50 \text{ cm}^3$  n/2-Kalilauge und  $\pm 5 \text{ cm}^3$  Perhydrol oxydiert (Arbeitsweise wie bei Überführung des Rhodanschwefels in Schwefelsäure) und das Ammoniak vollständig abdestilliert. In der Rückstandslösung wurde die überschüssige Kalilauge zurücktitriert und aus dem Laugenverbrauch auf Kaliumbisulfat bzw. unmittelbar auf Rhodankalium umgerechnet:

gefunden: 19,52 g KCNS/Liter.

2.  $20 \text{ cm}^3$  Probe wie unter 1. behandelt:

gefunden: 19,83 g KCNS/Liter.

3.  $30 \text{ cm}^3$  Probe wie unter 1. behandelt:

gefunden: 20,65 g KCNS/Liter.

Es zeigt sich, daß die Resultate zu hoch ausfallen und zwar um so mehr, je größer die angewandte Menge der Probe ist. Die zu hohen Werte lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß neben Schwefelsäure noch andere Säuren entstehen; es lag mit Rücksicht auf die zu niedrigen Ammoniakmengen nahe, die Bildung von Stick-

stoffsauerstoffsäuren (Salpetersäure) anzunehmen. Tatsächlich fielen sowohl die Prüfung mit Eisensulfat als auch die Diphenylprobe positiv aus. Es ist somit erwiesen, daß durch eine Nebenreaktion der Rhodanstickstoff zu Salpetersäure oxydiert wird; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß noch andere Nebenreaktionen verlaufen.

Die Bildung von Stickoxyden kann entweder unmittelbar vom Rhodansalz aus erfolgen oder auch über das Verseifungsammoniak, da sich Ammoniak nach WEITH u. a.<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Nitrit und Nitrat oxydieren läßt.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Arbeitsweise zur quantitativen Bestimmung von Rhodanverbindungen beschrieben.
2. Die Oxydation von Rhodaniden mit Perhydrol führt zum großen Teil zu Cyanat, das mit Wasser leicht in Ammoniak und Kohlendioxyd verseift.
3. Die Mengen des Verseifungsammoniaks hängt von der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionenkonzentration ab. Die günstigsten Bedingungen liegen in der Nähe des Neutralpunktes.
4. Der Rhodanstickstoff wird teilweise zu Stickoxyden oxydiert, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration des Rhodanids ist.

---

<sup>1)</sup> WEITH u. WEBER, Ber. 7 (1874), 1745.

**Berlin,** *Chemisch-technische Abteilung der Berliner Städtische Gaswerke A.-G.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1929.